

Année 1964

N° d'ordre : 178

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Michel FAUCHER

Ingénieur E. S. C. I. L.

Licencié Es Sciences

PREMIÈRE THÈSE

Etude de la réduction par l'hydrogène des systèmes Nickel - Carbone - Carbure

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 6 Novembre 1964, devant la Commission d'Examen

MM. Ch. EYRAUD Président

S. TEICHNER ...	} Examineurs
Y. TRAMBOUZE..	
D. MASSIGNON	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1964



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554221_0025

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

Michel FAUCHER

Ingénieur E. S. C. I. L.

Licencié Es Sciences

PREMIÈRE THÈSE

Etude de la réduction par l'hydrogène des systèmes Nickel - Carbone - Carbure

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 6 Novembre 1964, devant la Commission d'Examen

MM. Ch. EYRAUD Président

S. TEICHNER ...	} Examineurs
Y. TRAMBOUZE..	
D. MASSIGNON	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1964

UNIVERSITE DE LYON

Faculté des Sciences

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, Gauthier Henri.

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD, DOUIN,
Henri EYRAUD, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER.

Assesseurs

MM. MESNARD
BOIDIN.

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie Industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique Générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie Appliquée

MM. SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS DE CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
FRAISSE	Mathématiques
LUBET	Physiologie
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie

Professeurs sans chaire

MM. GAUME	Physique
FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
UZAN	Physique S.P.C.N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale
Mlle MAITROT	Physique

MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
Mlle GAUTHERON	Chimie biologique

Maitres de Conférences

Mme ERICSON	Physique générale
MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des fluides
ERBEIA	Physique
DESCOTES	Chimie organique
PICARD Philippe	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M.P.C.

Maitre de Conférences adjoint

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

Conseiller administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

A MES PARENTS

A MA FEMME

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

ETUDE DE LA REDUCTION PAR L'HYDROGENE DES SYSTEMES
NICKEL - CARBONE - CARBURE

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire de Génie Chimique de la Faculté des Sciences de Lyon, sous la direction de Monsieur le Professeur Charles EYRAUD. Qu'il nous soit permis de lui exprimer notre vive gratitude pour les conseils judicieux qu'il nous a prodigués, et l'aide qu'il nous a apportée dans l'interprétation des résultats expérimentaux.

Cette étude a été menée à bien grâce à l'appui matériel du Commissariat à l'Energie Atomique. Que Monsieur MASSIGNON, Adjoint au Chef du Département de Physico-Chimie, trouve ici un témoignage de notre reconnaissance.

Nos remerciements vont également à Monsieur CHEVRETON pour nous avoir fait bénéficier de son expérience en matière de radiocristallographie, à Monsieur SERPINET du Centre de Recherches d'Ugine Pierre Bénite pour nous avoir initié aux techniques de chromatographie en phase gazeuse ainsi qu'à Mademoiselle BARDOT, Ingénieur C.N.R.S., pour ses clichés de microscopie électronique.

Que nos camarades de laboratoire trouvent ici l'expression de notre amicale sympathie tout particulièrement Monsieur ARGAUD qui a exécuté nos dessins.

Enfin, nous remercions vivement Messieurs les Professeurs Charles EYRAUD et S. TEICHNER, Monsieur TRAMBOUZE, Directeur de Recherches et Monsieur MASSIGNON, qui ont bien voulu faire partie de notre jury.

INTRODUCTION

Le nickel obtenu par décomposition thermique du formiate a déjà fait l'objet de nombreuses recherches en catalyse.

Les principales applications furent pendant longtemps l'hydrogénation des produits organiques, les réactions d'échange, et les déshydrogénations.

Mais les emplois industriels des métaux divisés sont maintenant plus nombreux. Les techniques de frittage permettent d'obtenir des pièces possédant des propriétés spéciales. Le nickel, en particulier, conduit par compression à température ambiante, à des agglomérés présentant une tenue mécanique suffisante pour des études structurales et texturales, ainsi qu'une bonne tenue vis à vis de l'oxydation (par opposition au caractère pyrophorique des poudres non agglomérées). Son obtention à partir du formiate de nickel est relativement aisée puisque la dissociation thermique de ce dernier est rapide dès 200° C.

La décomposition du formiate de nickel dihydraté a été très étudiée (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7). Plusieurs mécanismes réactionnels ont été proposés et en particulier Balandin, Gregorian et Janischeva ('4) considèrent qu'entre 215° et 270° C les deux réactions



se produisent simultanément jusqu'à ce que 40 à 50 % du formiate soit décomposé, après quoi, seule la réaction (a) subsiste.

Plus récemment, Bachelard (7) montre que la majeure partie de la dissociation suit la loi cinétique d'ordre 2/3. Il admet l'existence d'oxyde de nickel comme stade intermédiaire, et montre l'influence de la forme de la nacelle, de la pureté des réactifs, de l'atmosphère gazeuse dans laquelle a lieu la dissociation, enfin de la granulométrie du réactif.

Le nickel obtenu est à l'état très divisé. Il présente une "surface spécifique à l'azote" (BET) de l'ordre de 10 à 20 m²/g, le diamètre du cristallite est d'environ 300 Å.

Les métaux obtenus par dissociation thermique des alcanates contiennent du carbone, comme l'a montré Kornienko (47) et c'est en vue

de l'élimination de cette impureté que nous avons été amenés à considérer les phases carbone-nickel et leur réduction éventuelle par l'hydrogène.

Les premiers travaux sur cette question sont ceux de Bahr et Bahr (9) (10). Ces auteurs mettent en évidence l'existence d'un carbure de nickel en faisant agir un courant d'oxyde de carbone sur le nickel pulvérulent. Le rapport $\frac{Ni}{C}$ correspond à la formule Ni_3C .

Ces mêmes chercheurs signalent que seul le carbure se transforme en méthane, par action de l'hydrogène au-dessous de $350^\circ C$ suivant la réaction



et qu'il est faiblement ferromagnétique. Ils supposent, en outre, l'existence d'une phase Ni_3C_2 ultérieurement contestée par Schmidt (12).

Plus tard Tebboth (14) envisage la formation d'un carbure intermédiaire Ni_6C , au cours de la décomposition de Ni_3C , suivant le schéma

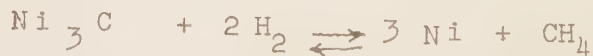


Cette hypothèse est mise en doute par Hofer (11) et ses collaborateurs qui effectuent une étude thermo-magnétique de la décomposition du carbure. Ils montrent que Ni_3C est métastable à toutes températures. La réaction est rapide à $400^\circ C$.

Durand (13) prépare NiC_2 par une méthode différente.

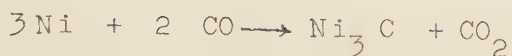
Scherfer et Dokham (44) d'une part, Browning et Emmett (45) d'autre part étudient la variation de la constante d'équilibre

$$K_p = \frac{(P_{H_2})^2}{P_{CH_4}}, \text{ en fonction de la température, pour la réaction}$$



mais leurs résultats ne concordent pas. Scheffer invoque la formation endothermique d'un carbure stable au-dessus de $510^\circ C$.

En fait, le carbure Ni_3C est le seul composé bien connu. Il est généralement obtenu par action de l'oxyde de carbone sur le nickel à des températures comprises entre 200 et $300^\circ C$.



Plusieurs auteurs (9) (10) (14) (15) (16) lui accordent une existence jusqu'à un domaine de températures compris entre 370° C et 420° C. Au delà, il se décompose rapidement.

Du point de vue structural, d'après Jacobson et Westgren (17) Leclerc (18) (19) Tutiya (16), le cristal est hexagonal compact avec les paramètres suivants :

$$a = 2,646 \text{ \AA} \quad c = 4,329 \text{ \AA} \quad \frac{c}{a} = 1,636$$

Meyer (15) trouve des raies additionnelles qu'il attribue à une structure orthorhombique isomorphe de Fe_3C .

Par diffraction électronique, Sigemaro Nagakura (20) confirme la structure hexagonale.

Par contre Michel et Bernier (47) affirment l'existence de deux phases carburées, l'une cubique à faces centrées Ni_4C , l'autre hexagonale compacte Ni_3C .

Enfin très récemment, Mme Escoubès et Ch. Eyraud (61) mettent en évidence les caractères cinétiques de la réaction de l'oxyde de carbone avec le nickel divisé.

Dans le présent exposé, nous nous proposons de faire une étude critique de quelques uns de ces résultats et de compléter les travaux antérieurs par de nouvelles données expérimentales, et des considérations théoriques.

CHAPITRE I

TECHNIQUES ET APPAREILLAGES

I - Dosage de carbone par oxydation

Le nickel ex-formiate ne contenant que de faibles quantités de carbone, au maximum quelques pour cent, nous avons adopté la technique de dosage suivante : combustion de l'échantillon, séparation du gaz carbonique par condensation, puis détente dans une enceinte jaugée, où l'on mesure la pression.

Un appareil du même genre a déjà été utilisé par L. Champeix (35) au centre d'études nucléaires de Saclay (DMCA) pour l'analyse quantitative du carbone dans l'uranium.

Il comporte quatre parties principales (Fig. 1) :

1) La rampe de purification de l'oxygène comprend :

- un piège P_1 à oxygène liquide où la vapeur d'eau et l'anhydride carbonique éventuel se condensent,

- un four rempli d'oxyde de cuivre, maintenu à 350°C , qui brûle les traces de matières organiques pouvant se trouver dans l'oxygène commercial,

- un second piège P_2 à oxygène liquide (l'emploi d'azote liquide provoquerait la condensation d'une partie de l'oxygène gazeux) qui retient les produits de combustion, c'est-à-dire la vapeur d'eau et le gaz carbonique.

2) La chambre de combustion est constituée par un tube vertical en silice transparente, de diamètre 30 mm, contenant un creuset en magnésie dont le fond est garni d'une plaque de nickel de 2 mm d'épaisseur (plaque totalement décarburée par plusieurs oxydations successives). Ce creuset repose sur de la laine de quartz, de façon à éviter le choc au moment de la chute des échantillons au fond du tube.

Le tube est entouré, au niveau du creuset, par une dizaine de spires de cuivre refroidies par un courant d'eau et parcourues par un courant de haute fréquence (1,6 MHz). La puissance du générateur H F est 5 KW.

Au cours d'essais antérieurs l'emploi d'un four à résistance

électrique n'avait fourni que des résultats non reproductibles, sans doute à cause d'une mauvaise combustion du nickel. Il était en effet impossible de porter l'échantillon à une température supérieure à 1150° sous peine d'aplatir le tube de quartz.

Le tube de combustion est relié à l'appareil par l'intermédiaire d'un rodage cône qui comporte un porte échantillon et les adductions d'arrivée d'oxygène et de départ des gaz de combustion.

Le porte échantillon se compose de trois rodages cônes prolongés par de petites nacelles contenant la substance à étudier. Par simple rotation du rodage, on provoque la chute de l'échantillon dans le tube. Au départ, un "tube guide" assure une chute axiale (figure 2).

La vanne V_3 est utilisée comme manomètre lorsqu'une pression partielle d'oxygène est établie dans la chambre de combustion.

3) Le volume de condensation et de détente du CO_2 comporte deux pièges permettant de condenser les gaz de combustion. Le premier, P_4 , contient un mélange d'alcool et d'azote liquide (-100°C), il retient la vapeur d'eau. La valeur de cette température est très importante, nous la vérifions à l'aide d'un thermocouple. Le second piège P_3 contient de l'oxygène liquide à -183°C , il condense le CO_2 formé. Ce procédé, imaginé par M.R. CAMPBELL (36), est justifié par les valeurs de la tension de vapeur de la glace :

$1,3 \cdot 10^{-3}$ Pascal à -100°C

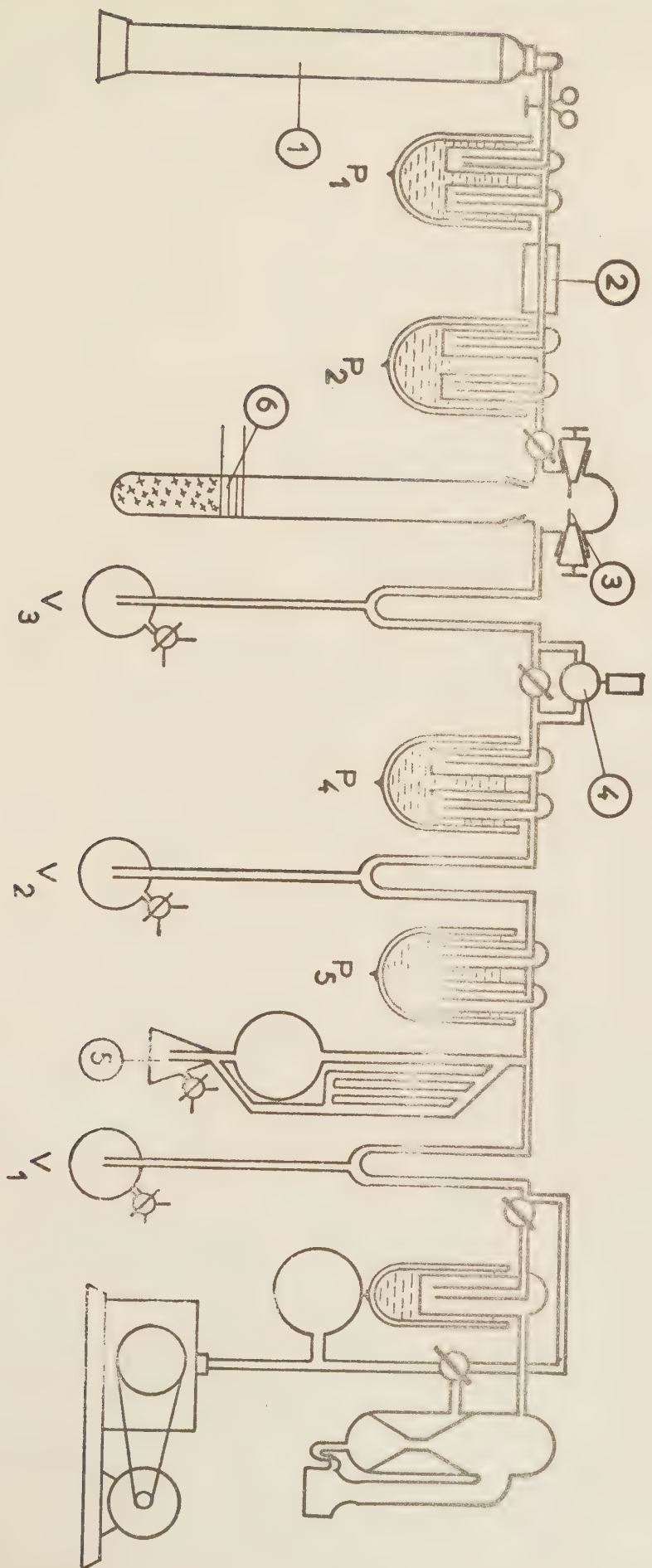
$1,3 \cdot 10^{-6}$ Pascal à -120°C (figure 3)

et de la tension de vapeur de CO_2 :

$7,8 \cdot 10^{-4}$ Pascal à -180°

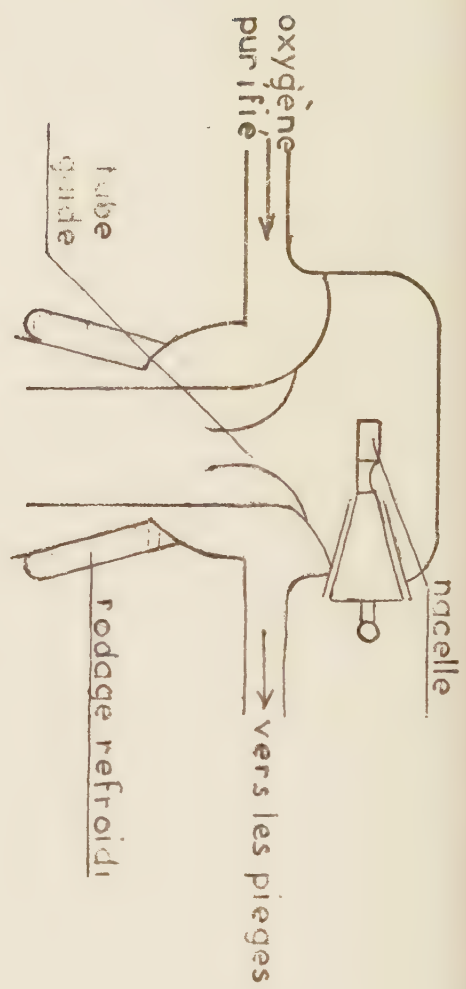
Afin d'obtenir une meilleure condensation, chaque piège est double.

L'oxygène en excès, après la combustion, est évacué par le groupe de pompage. Lorsqu'il est totalement éliminé, les vannes V_1 et V_2 permettent d'isoler l'anhydride carbonique. La pression qui s'établit par sublimation de CO_2 est mesurée à la jauge de MacLeod.



- 1 oxygène
- 2 four
- 3 porte échantillon
- 4 vanne motorisée

FIG 1



TELE PORTE-ECHANTILLON

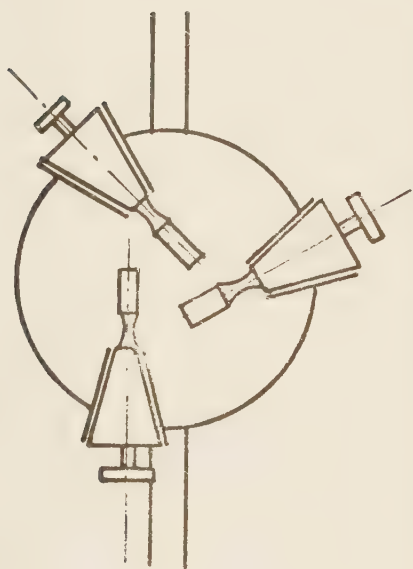
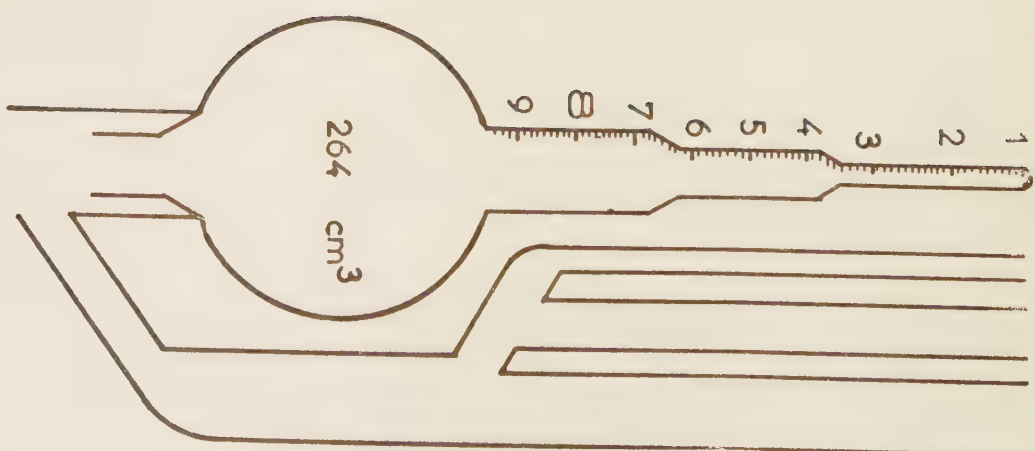


FIG:2



Jauge de Mac-Leod

Cette jauge a trois sensibilités. Elle permet la mesure des pressions de $1,3 \cdot 10^{-3}$ à $2,6 \cdot 10^2$ Pa. Les volumes de compression ont été étalonnés par pesées et visées du mercure au cathétomètre, en tenant compte des corrections dues au ménisque, suivant la formule de KISTEMAKER (37). A chaque graduation de la jauge correspond un certain volume (figure 2, tableau 1). Pour les pressions plus élevées, on effectue des visées au cathétomètre sur la vanne V_1 .

Etalonnage du volume dans lequel s'effectuent les détenteurs d'anhydride carbonique.

On établit entre les vannes V_1 et V_2 une pression P lue à la jauge de MacLeod,

On isole le contenu du ballon de la jauge ($264,8 \text{ cm}^3$ déterminé par pesée de mercure),

On fait le vide entre V_1 et V_2 ,

On isole de nouveau le volume compris entre V_1 et V_2 ,

On détend le gaz comprimé,

On mesure la nouvelle pression P' entre V_1 et V_2 .

Soit V' volume entre V_1 et V_2

$$P V = P' V'$$

$$V' = \frac{P V}{P'}$$

La moyenne arithmétique de 21 mesures est $764,3 \text{ cm}^3$.

Mode opératoire

Les échantillons sont pesés à la balance de précision,

On utilise de la graisse "apiezon L" pour tous les rodages et un joint teflon au rodage refroidi,

On fait le vide jusqu'à une pression de l'ordre de $1,3 \cdot 10^{-4}$ pascal (appréciée à la jauge de MacLeod),

On fait un essai "à blanc" c'est-à-dire comportant toutes les opérations sauf l'introduction de l'échantillon. Un résultat de 48 est normal,

On ferme le robinet entre la canalisation de vide et la chambre de combustion,

On introduit l'oxygène purifié de manière à établir dans le tube de combustion une pression de l'ordre de la pression atmosphérique,

On fait tomber l'échantillon et laisse brûler pendant 10 mn ; la température, mesurée au pyromètre optique, atteint environ 1500°.

On refroidit les pièges P_4 avec un mélange alcool-azote liquide, P_3 avec de l'oxygène liquide,

On pompe très lentement, par l'intermédiaire d'une vanne Edwards LB2A à pointeau entraîné par un moteur électrique. Ceci facilite la condensation de l'anhydride carbonique (temps de remontée du mercure dans le manomètre : 15 minutes),

On mesure la pression à la jauge de Mac Leod. Lorsque celle-ci atteint $1,3 \cdot 10^{-3}$ Pa, on laisse remonter le mercure dans les vannes V_1 et V_2 de façon à isoler le piège P_3 et la jauge,

On retire le Dewar contenant l'oxygène liquide du piège P_3 et on réchauffe jusqu'à température ambiante,

On mesure la pression d'anhydride carbonique.

Ainsi que Ramsley (38) l'a noté, la précision est un peu réduite par suite de l'adsorption sur les parois des récipients. Lorsqu'on supprime l'agent réfrigérant, après condensation de l'anhydride carbonique, la pression augmente jusqu'à un maximum, puis diminue lentement et se fixe à une certaine valeur.

Cette évolution est la manifestation d'une adsorption lente du CO_2 sur les parois de verre. Il convient de noter le maximum. Ramsley pense que l'adsorption de l'anhydride carbonique serait considérablement réduite par un étuvage à 300-400° C préalablement à l'admission de l'échantillon.

Un dosage dure environ 1 h 1/2.

Calcul de la teneur en carbone

Soient P et V le volume et la pression lus sur la jauge de Mac Leod,

V' le volume de l'ensemble limité par les deux vannes V_1 et V_2 (ici 764 cm³),

V'' le volume du ballon de la jauge de Mac Leod (ici 264 cm³),
12 g de carbone correspondent à 22 400 cm³ d'anhydride carbonique dans les conditions normales,

1 g de carbone détermine dans le volume V' une pression

$$P_1 = \frac{22\,400}{12\,V'} \cdot 10^{-6} \times 10^5 \text{ Pascal} = 0,24 \text{ Pascal}.$$

OG P
10 PASCAL

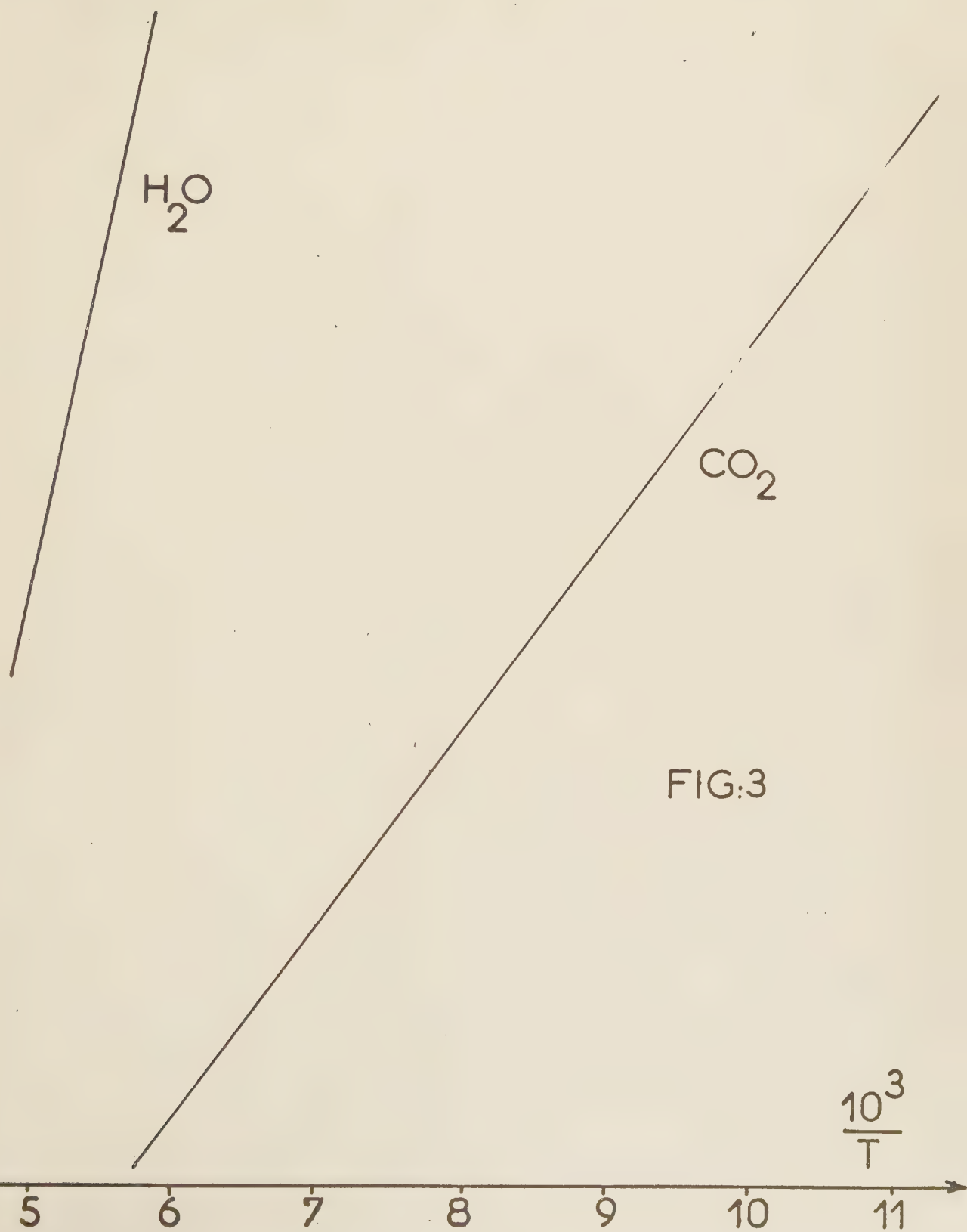


FIG:3

Nous pouvons écrire :

$$P' = \frac{P V}{V''}$$

Si m est la masse de l'échantillon, sa teneur en carbone x est donnée par la relation :

$$x = \frac{P V}{V''} V' \frac{12}{22\,400 \cdot 760 \cdot 10^{-6}} \cdot \frac{1}{m}$$

$$\text{Posons } \frac{V}{V''} V' \frac{12}{22\,400 \cdot 760 \cdot 10^{-6}} = K \text{ C}^{\text{te}}.$$

$$x = \frac{K P}{m}$$

La mesure se faisant à température ambiante, la valeur trouvée doit être multipliée par $\frac{273}{273 + t}$.

Jauge de Mac Leod

Tableau 1

N° du trait considéré	Volume de compression	K
1	0,01315 cm ³	2,54 10 ⁻²
2	0,1401 cm ³	2,64 10 ⁻¹
3	0,2719 cm ³	5,0 10 ⁻¹
4	0,4901 cm ³	9,95 10 ⁻¹
5	0,8245 cm ³	1,67
6	1,167 cm ³	2,38
7	2,138 cm ³	4,34
8	3,492 cm ³	7,07
9	4,944 cm ³	10

Sensibilité

La limite supérieure de l'erreur relative sur le résultat est donnée par la relation :

$$\frac{\Delta x}{x} \leq \frac{\Delta P}{P} + \frac{\Delta V}{V} + \frac{\Delta V'}{V'} + \frac{\Delta V''}{V''} + \frac{\Delta m}{m}$$

ΔP est l'erreur de lecture sur un niveau de mercure. Nous la considérons comme inférieure à 1 mm,

$$\frac{\Delta P}{P} \ll 1 \%$$

ΔV est également due à l'erreur sur un niveau de mercure,

$$\frac{\Delta V}{V} \ll 1 \%$$

$$\frac{\Delta V'}{V'} < 0,7 \% \text{ (calculée par méthode statistique (59)).}$$

Les erreurs sur V'' et m sont estimées négligeables. Au lieu d'appliquer une équation d'état susceptible de mieux rendre compte du comportement de la vapeur dans les conditions de l'expérience, nous considérons l'anhydride carbonique comme un gaz parfait. Le calcul montre que l'erreur ainsi introduite reste inférieure à 0,05 %. Elle est donc négligeable :

$$\frac{\Delta x}{x} \leq 2,7 \%$$

II - Dosage de carbone par réduction

La décarburation totale est obtenue par traitement à l'hydrogène.

Les produits de la réduction sont analysés par chromatographie en phase gazeuse, en utilisant comme gaz porteur l'hydrogène.

Dispositif expérimental

Il se compose de quatre parties (fig. 4) :

- un groupe de purification de l'hydrogène :

L'hydrogène passe dans un tube garni d'amiante platinée porté à 200° C, puis dans un piège à anhydride phosphorique qui retient l'eau éventuellement formée,

- une cellule d'hydrogénation en pyrex :

Le volume de la cellule est environ 24 cm³. Il est limité par deux verres frittés de manière à éviter le déplacement du formiate de nickel en cours de décomposition. Les robinets, munis de ressorts serrant les clefs sur les boisseaux, peuvent supporter des pressions supérieures à une atmosphère.

Le tube servant au remplissage doit être ultérieurement fermé au chalumeau.

- une colonne de chromatographie :

Constituée de 2 mètres de tube de cuivre de diamètre 6 mm, elle est remplie de silicagel broyé et tamisé dont les particules ont un diamètre compris entre 0,3 et 0,6 mm (30-50 mesh). Le tube est d'abord garni et plié ensuite pour ménager une densité constante du garnissage.

La colonne est maintenue à 0° pendant l'analyse afin de séparer le méthane des autres gaz éventuellement présents.

On régénère périodiquement le garnissage en le portant pendant trois ou quatre heures à 140° sous vide dynamique.

- une cellule de conductivité thermique :

La cellule "Gow Mac" à filaments de "Kovar" est constituée par un pont de quatre filaments (fig. 5) : deux filaments baignent dans le gaz porteur, les deux autres dans le gaz échantillon. Un potentiomètre permet de faire varier la sensibilité de 1 à 100, un autre permet d'ajuster la ligne de base.

On alimente la cellule à l'aide d'une batterie d'accumulateurs sous une tension de 6 v. Ainsi, dans le cas de l'hydrogène à pression atmosphérique, chaque filament est parcouru par un courant de 300 mA.

Le bloc, noyé dans la poudre de mica expansé, est protégé des variations brusques de température.

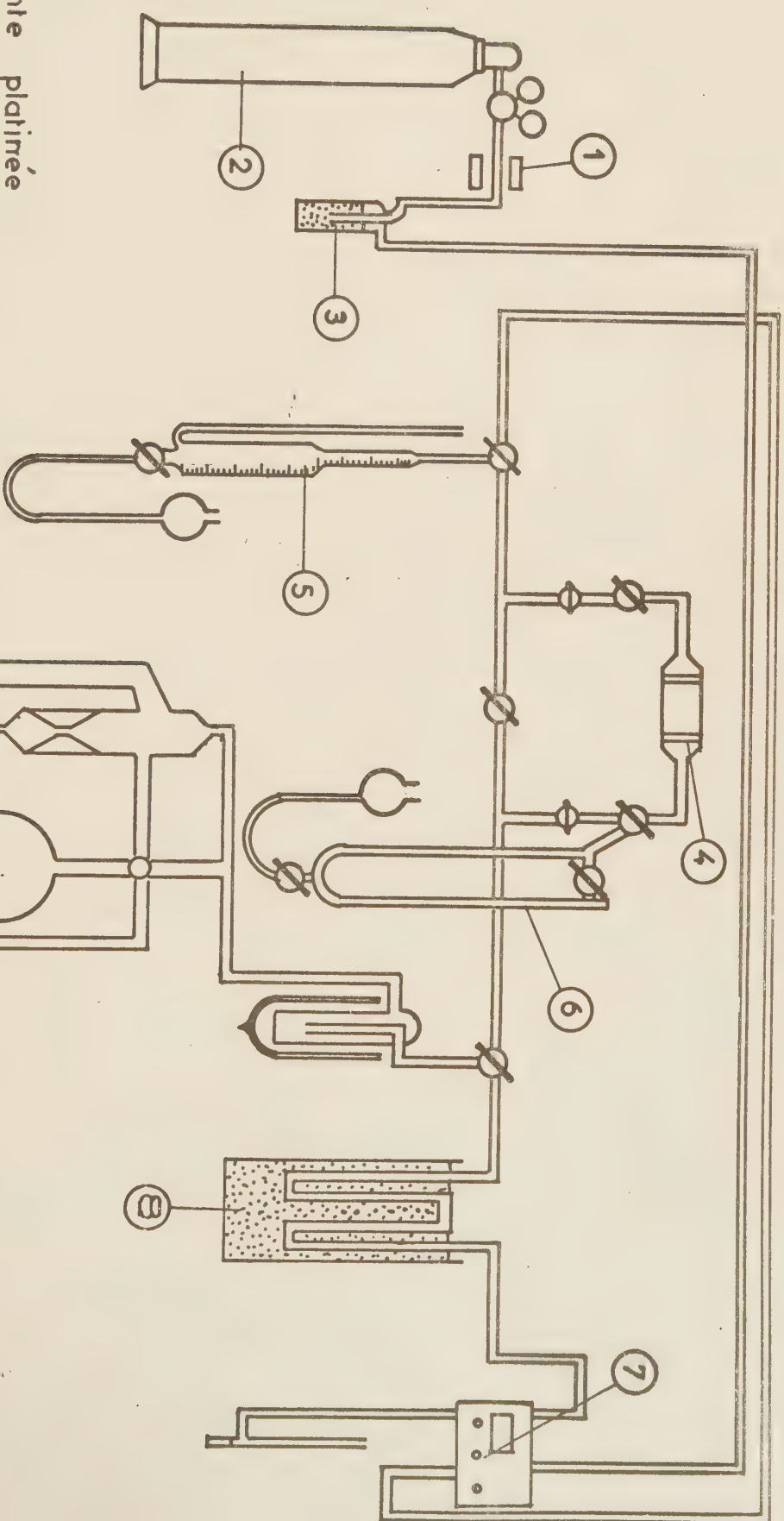
L'hydrogène passe sur les filaments R_1 et R_2 (voir figure 5), se charge du gaz à analyser, traverse la colonne et passe sur les filaments S_1 et S_2 .

Les volumes morts sont réduits au minimum. Le débit d'hydrogène est contrôlé à la sortie de l'appareil à l'aide d'un débitmètre à bulles.

Un groupe de pompage (pompe à diffusion de mercure, pompe à palettes) permet de faire le vide dans tout l'appareil quand on le désire.

Sensibilité et précision

Pour l'enregistrement des courbes, nous utilisons un millivoltmètre MECI. Sa sensibilité maximum correspond à 1 mV pour toute l'échelle. Dans ces conditions, le pic le plus faible mesurable représente environ $0,02 \text{ cm}^3$ de méthane (mesuré dans les conditions normales de température et de pression).



1 amiante platine'e

2 hydrogene

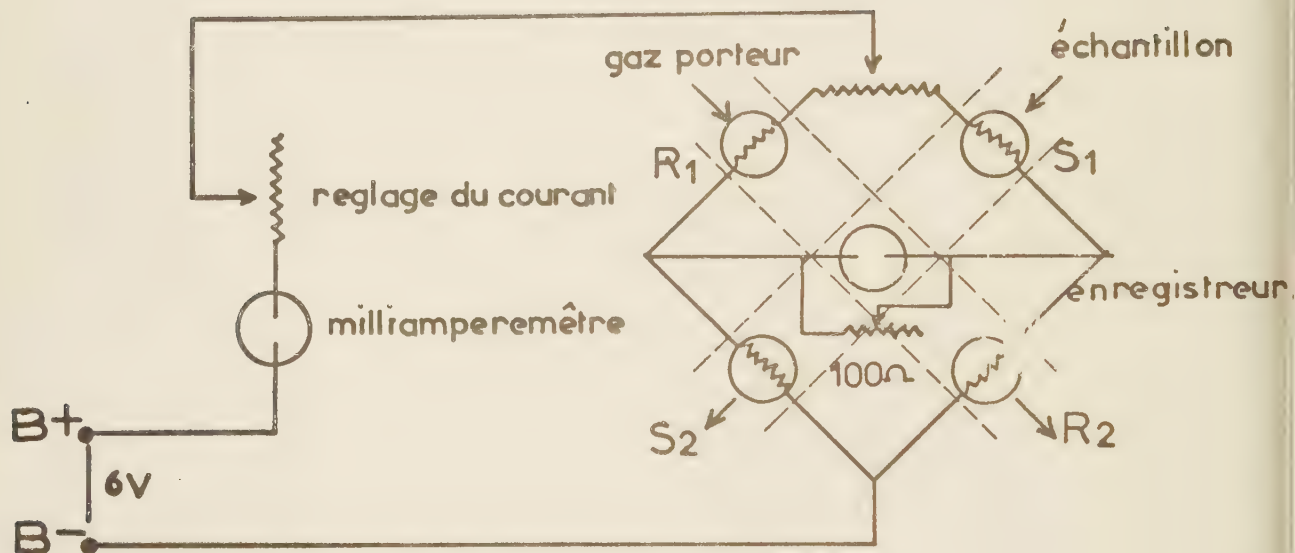
3 P_2O_5

4 cellule d'hydrogenation

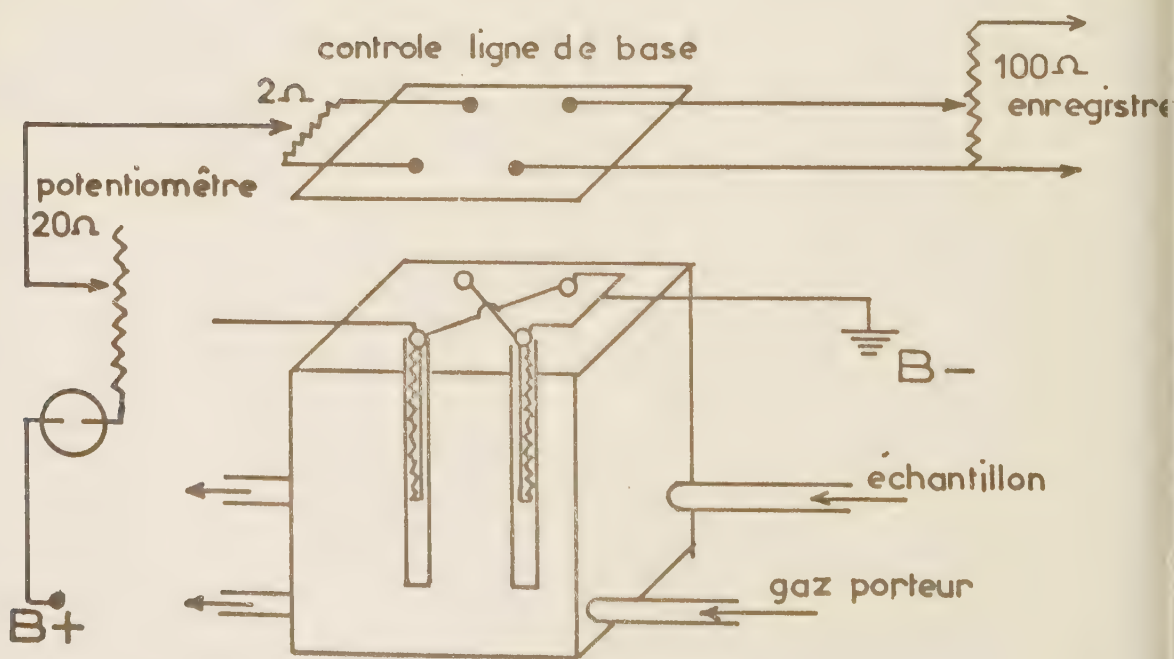
5 burette

CELLULE DE CONDUCTIVITE THERMIQUE GOW-MAC

FIG:5

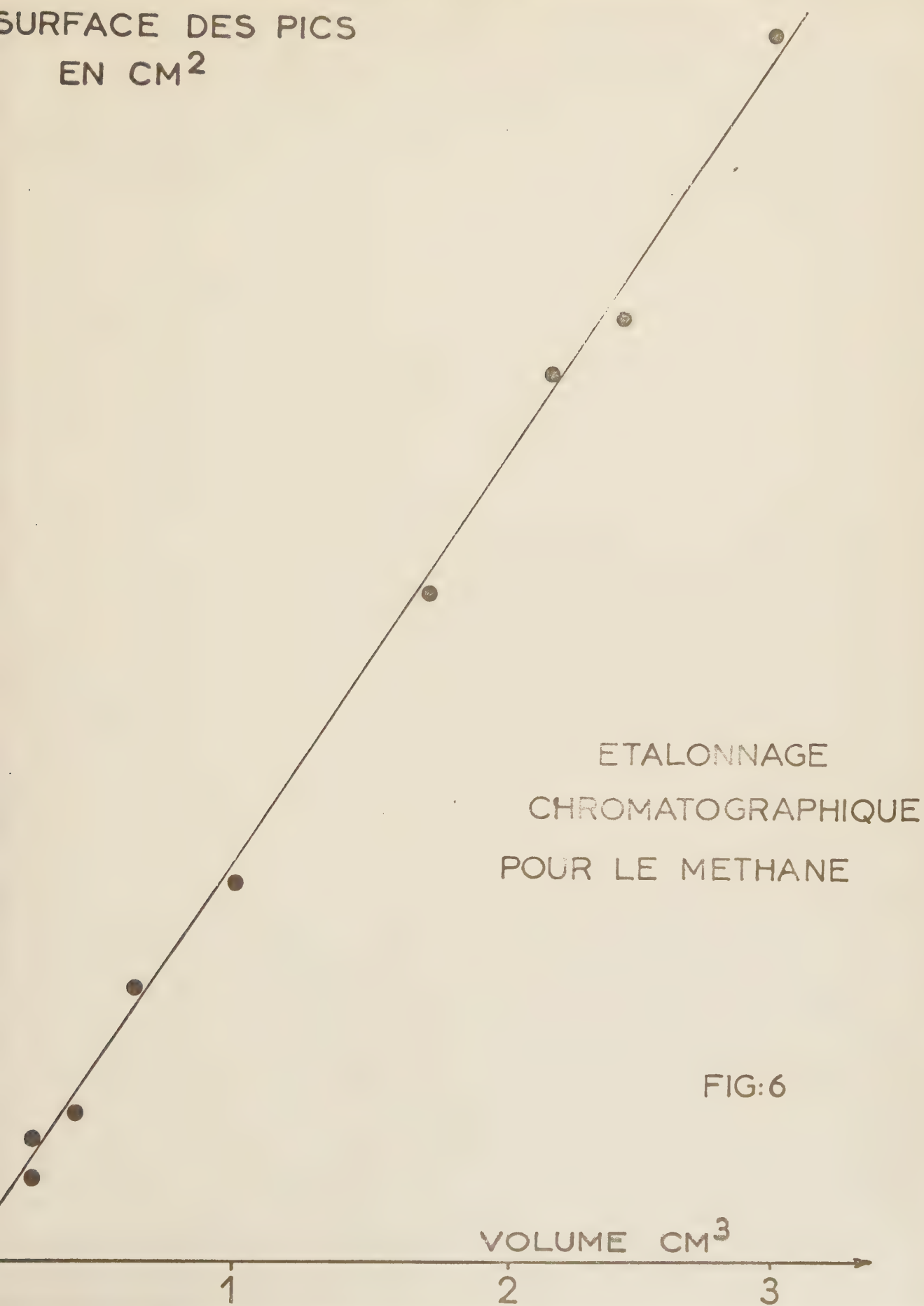


SCHEMA ELECTRIQUE



BLOC CELLULE

SURFACE DES PICS
EN CM^2



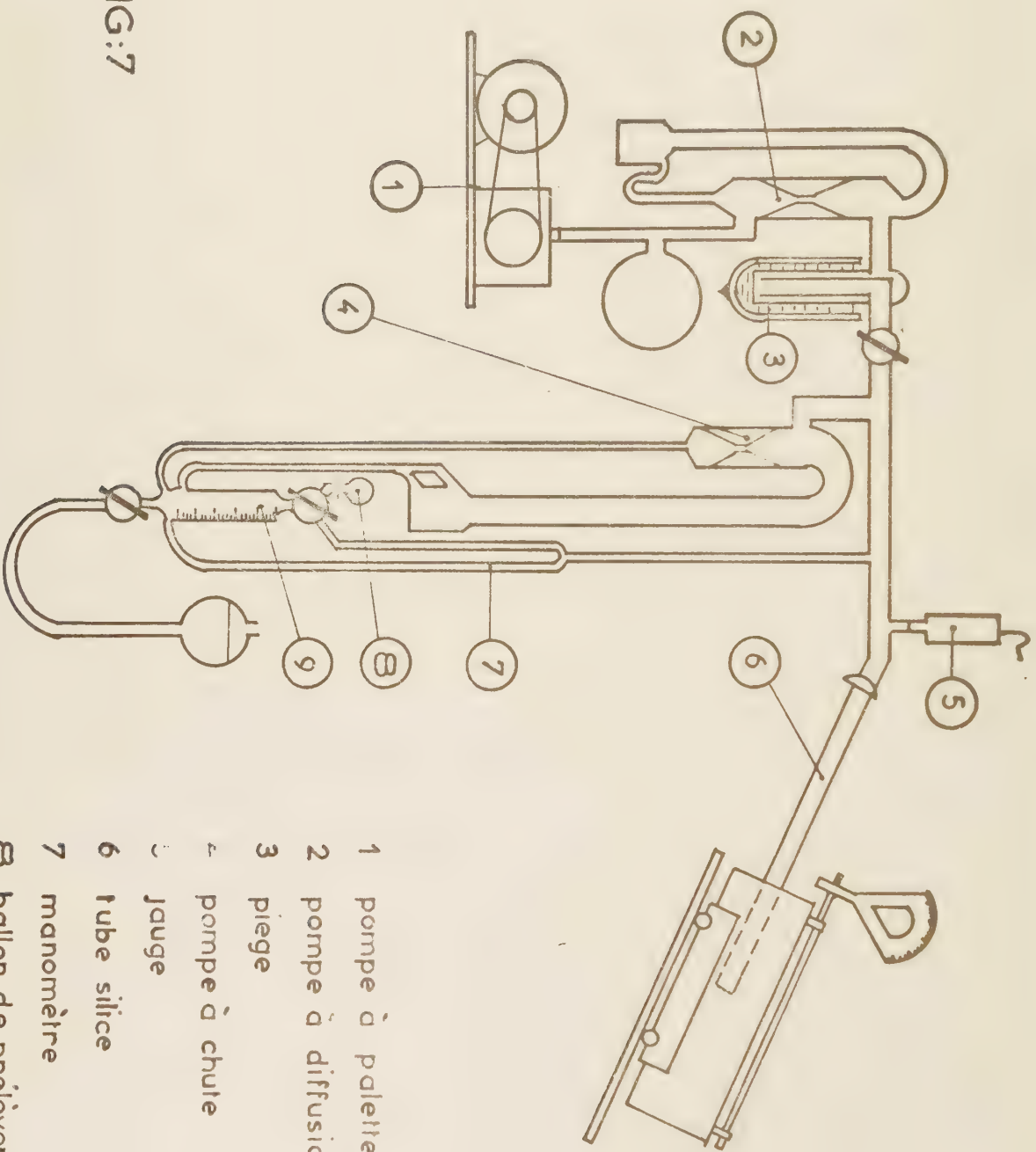


FIG:7

- 1 pompe à palettes
- 2 pompe à diffusion
- 3 piège
- 4 pompe à chute
- 5 jauge
- 6 tube silice
- 7 manomètre
- 8 ballon de prélèvement
- 9 burette

La détermination des volumes à la burette se faisant par visée de deux niveaux de mercure, on introduit une erreur de 2 % à l'étalonnage.

Etalonnage du chromatographe

Il est réalisé à l'aide de mélanges connus hydrogène-méthane (figure 6).

Les volumes gazeux, mesurés dans la burette, sont envoyés dans un mélangeur muni de perles de verre, puis dans la cellule d'analyse.

La courbe d'étalonnage : surface du pic en abscisses, volume de méthane en ordonnées, est sensiblement une droite. On contrôle périodiquement l'appareil au moyen d'échantillons connus.

Mode opératoire

On réalise le vide dans tout l'appareil,

On purge les canalisations à l'aide d'hydrogène purifié, jusqu'à stabilisation de la cellule de conductivité. On introduit alors l'hydrogène dans la burette, puis dans la cellule,

Le traitement réducteur étant terminé, le débit d'hydrogène réglé à 50 cm³/minute et la colonne thermostatée à 0°, on chasse les gaz par balayage de la cellule d'hydrogénation. Le temps de rétention du méthane dans ces conditions est d'environ 10 mn.

On obtient un pic très net, sans traînée. Il est décalqué sur un papier dont on connaît le poids par unité de surface, découpé et pesé à la balance de précision.

III - Désorption par traitement thermique

Dans le but de connaître qualitativement et quantitativement les gaz adsorbés sur le nickel, nous avons utilisé l'appareil suivant qui comprend trois parties (fig. 7) :

- un tube d'extraction en silice, muni d'une butée qui permet de maintenir les échantillons à son entrée pendant le dégazage de la partie inférieure chauffée ; une simple rotation du rodage sphérique permet ensuite de les laisser glisser au fond du tube.

Le tube peut être isolé, et l'échantillon déplacé à l'abri de l'air grâce à un robinet.

- une pompe à chute mise au point par Puddington (28), fonctionnant aussi en pompe à diffusion, permet de maintenir une pression de

l'ordre de $1,3 \cdot 10^{-3}$ Pa au-dessus de l'échantillon pendant la désorption. Elle est munie d'une burette pour recueillir les gaz, et d'un manomètre.

- un groupe de pompage : pompe à diffusion de mercure associée à une pompe à palettes.

Mode opératoire

Les échantillons sont maintenus à l'entrée non chauffée du tube de silice pendant le dégazage de l'ensemble (environ trois heures) ; la partie inférieure du tube est portée à 900° C, après quoi, l'essai à blanc doit être inférieur à $0,05 \text{ cm}^3/\text{heure}$.

La température est ensuite abaissée à celle désirée pour la désorption ; l'appareil est placé sous vide statique et on amène le premier échantillon dans la partie chauffée du tube.

L'opération est terminée quand on ne recueille plus que des quantités de gaz correspondant à la valeur de l'essai à blanc.

Un appareil de ce genre a permis à Menard (60) d'étudier les propriétés catalytiques du nickel Raney.

CHAPITRE II

ELABORATION DE NICKEL OU DE CUPRONICKEL DIVISE

Elaboration de nickel divisé

Nous n'avons pas jugé nécessaire d'entreprendre une étude particulière sur la préparation du formiate de nickel, ni sur sa décomposition en vue d'obtenir du nickel à grande surface spécifique. De nombreux travaux ont été publiés à ce sujet. Nous avons soit préparé nos échantillons de nickel nous-mêmes en partant de formiate, soit utilisé du nickel ex-formiate préparé par la Société d'Electrochimie et d'Electrometallurgie des Aciéries d'Ugine. Les caractéristiques de ces deux produits sont les suivantes :

- Le formiate de nickel Ugine "A 383",

Ce sel est obtenu à partir du chlorure de nickel précipité par le bicarbonate de soude ; il est lavé, puis traité par l'acide formique.

- Le nickel ex-formiate OP 319 S M P C

Préparation d'un formiate dont l'analyse est la suivante :

- Ca %	0,01
- Na %	0,005
- Fe %	0,006
- Mg %	0,004

La décomposition est réalisée en lit fluidisé sous azote "R" :

- température 240° C
- durée 1 h 10

Déchargement sous azote.

Impuretés du nickel

En plus des impuretés contenues dans le formiate de départ, le nickel peut contenir des traces d'oxygène (faible oxydation en cours de traitement), de formiate résiduel, d'azote adsorbé.

Gaz dissous

En utilisant la pompe de Puddington décrite précédemment nous avons extrait les gaz restant dans le nickel à l'issue d'une désorption prolongée. Dans le nickel brut de fabrication nous avons trouvé un

peu d'hydrogène et des traces de méthane. Après un traitement réducteur de 3 h à 250° C sous pression atmosphérique nous avons extrait 0,29 cm³ d'hydrogène "dissous" par gramme de nickel, ce qui correspond assez bien aux valeurs données dans la littérature (58).

Les analyses ont été faites par chromatographie en utilisant comme gaz porteur l'argon ou l'azote.

Influence d'un traitement réducteur sur l'oxydation par l'air d'un nickel ex formiate

Nous avons dosé, par différence (nickel dosé par la diméthylglyoxime) l'oxygène contenu dans un nickel remis à l'air.

- brut de fabrication : Ni % 94,8 ± 0,6 %,
- après traitement réducteur : Ni % 97,1 ± 1,6 %.

Il semble qu'une faible teneur en hydrogène diminue fortement l'action de l'oxygène de l'air.

Elaboration et décomposition de formiates mixtes nickel-cuivre

En vue de la préparation éventuelle d'alliages cupro-nickel par compression des poudres, nous avons essayé d'obtenir des formiates mixtes de cuivre et de nickel.

Les réactifs :

Ce sont le formiate de nickel et le formiate de cuivre cristallisés : on prépare du formiate de cuivre dihydraté par action de l'acide formique sur l'oxyde de cuivre en solution diluée.

En utilisant trois fois la quantité théorique d'acide formique à 50 %, on chauffe une demi heure à 80°. On refroidit et on précipite le formiate par l'acétone, puis on sèche sous vide.

Le dosage fournit la composition suivante :

Cu 32,5 %

C 12,7 %

H 3,1 %

On utilise le formiate de nickel "Ugine A 383", il répond à la formule $(\text{HCOO})_2 \text{Ni}, 2\text{H}_2\text{O}$ (31).

Préparation des formiates mixtes

Produit A : une solution contenant 10 g de formiate de cuivre
 $(\text{HCOO})_2 \text{Cu}$, 2 H_2O ,
 10 g de formiate de nickel $(\text{HCOO})_2 \text{Ni}$, 2 H_2O ,
 200 cm^3 d'eau,
 20 cm^3 d'acide formique concentré,

est d'abord portée au voisinage de l'ébullition pour faciliter la dissolution des formiates, puis refroidie à 0° et enfin additionnée de 100 cm^3 d'acétone.

Le précipité vert est recueilli, séché sous vide, dosé :

Ni : 17,2 %	C : 12,91 %
Cu : 15,7 %	H : 3,31 %

La teneur en nickel a été déterminée par précipitation par la diméthylglyoxime, en traitant au préalable le formiate par la quantité nécessaire d'acide sulfurique pour éliminer l'ion formiate. Le cuivre a été dosé par iodométrie, également après élimination de l'ion formiate.

On est en présence d'un sel de la forme :



Dans ce cas :

$$x = 1,18.$$

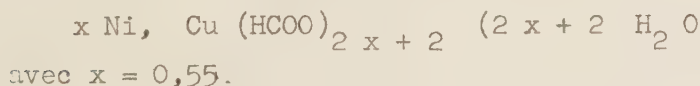
Produit B : la même opération a été effectuée sur une solution contenant :

10 g de formiate de cuivre $(\text{HCOO})_2 \text{Cu}$, 2 H_2O ,
 5 g de formiate de nickel $(\text{HCOO})_2 \text{Ni}$, 2 H_2O ,
 200 cm^3 d'eau,
 20 cm^3 d'acide formique concentré.

Le dosage indique la composition élémentaire suivante ;

Ni 11 %	C 12,76 %
Cu 21,4 %	H 3,22 %

Il s'agit d'un composé de la forme :



Examen aux rayons X des formiates A et B

En utilisant une chambre à focalisation, associée à un monochromateur à cristal courbé, réglé sur la radiation $K\alpha_1$ du cuivre, on effectue des diagrammes de poudre respectivement sur :

- le formiate de nickel $(HCOO)_2 Ni, 2 H_2O$

- le formiate de cuivre $(HCOO)_2 Cu, 2 H_2O$

- le composé A $x = 1,18 \frac{Cu}{Cu + Ni} = 0,459$

- le composé B $x = 0,55 \frac{Cu}{Cu + Ni} = 0,645$

Le grand nombre de raies observées dans tous les cas révèle des structures à basse symétrie. Le formiate de cuivre dihydraté est monoclinique (61) et sa structure doit être voisine de celle du formiate de nickel dihydraté étant donné l'analogie étroite observée entre les deux diagrammes (figure 8 - tableaux 2, 3, 4, 5).

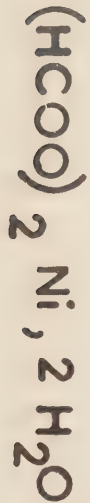
Ces analogies se retrouvent sur les diagrammes des produits A et B. Néanmoins, les quatre diagrammes sont différents et appellent les observations suivantes :

- on a affaire à quatre produits distincts,
 - aucun de ces produits ne semble être un mélange des deux autres,
 - on peut admettre pour les composés A et B des formes de cristallisation voisines de celles des formiates simples et l'existence de cristaux mixtes : formiates de nickel-cuivre. Ce résultat n'est pas surprenant, si l'on considère les valeurs voisines des rayons cathioniques.
- D'après Ahrens
- | | | |
|-----------|------|---|
| Ni^{++} | 0,69 | Å |
| Cu^{++} | 0,72 | Å |

Cependant, une étude parallèle faite par Meyer (55) conduit cet auteur à conclure que : "il est possible que la solubilité du formiate de cuivre dans le formiate de nickel soit limitée et que, au-delà de 15 At % $\frac{Cu}{Cu + Ni}$, il se forme du formiate de cuivre libre, ou un formiate de cuivre ayant dissout du formiate de nickel". Chevreton (56), travaillant sur les produits de décomposition de ces sels obtient un résultat analogue. Il obtient deux phases :

- une solution solide du cuivre dans le nickel,
- des traces de cuivre.

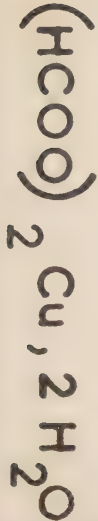
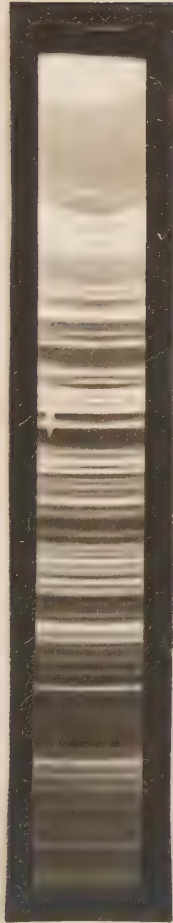
FIGURE 8



"A"



"B"





DESHYDRATATION ET DECOMPOSITION

DU COMPOSE MIXTE "A"

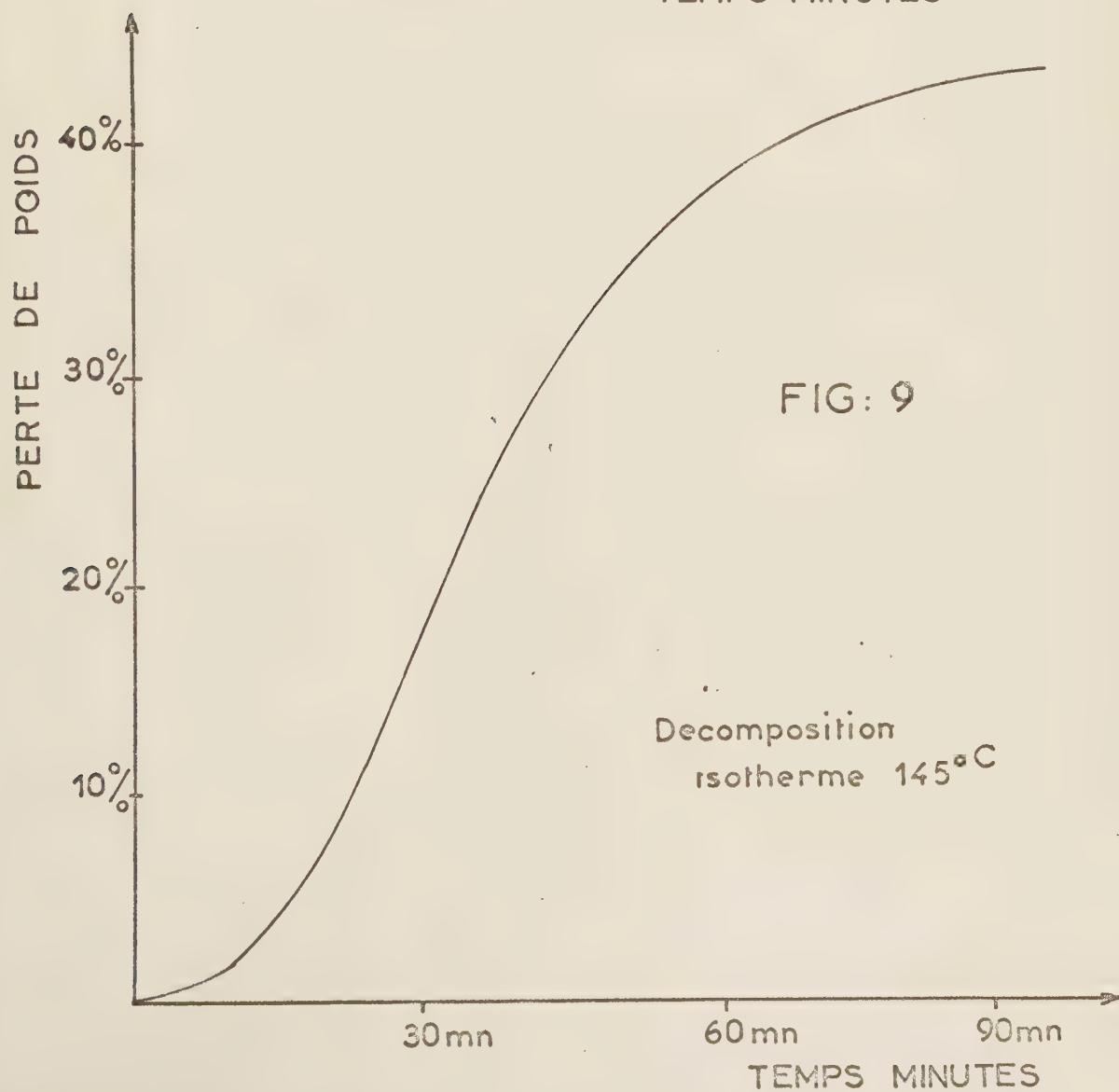
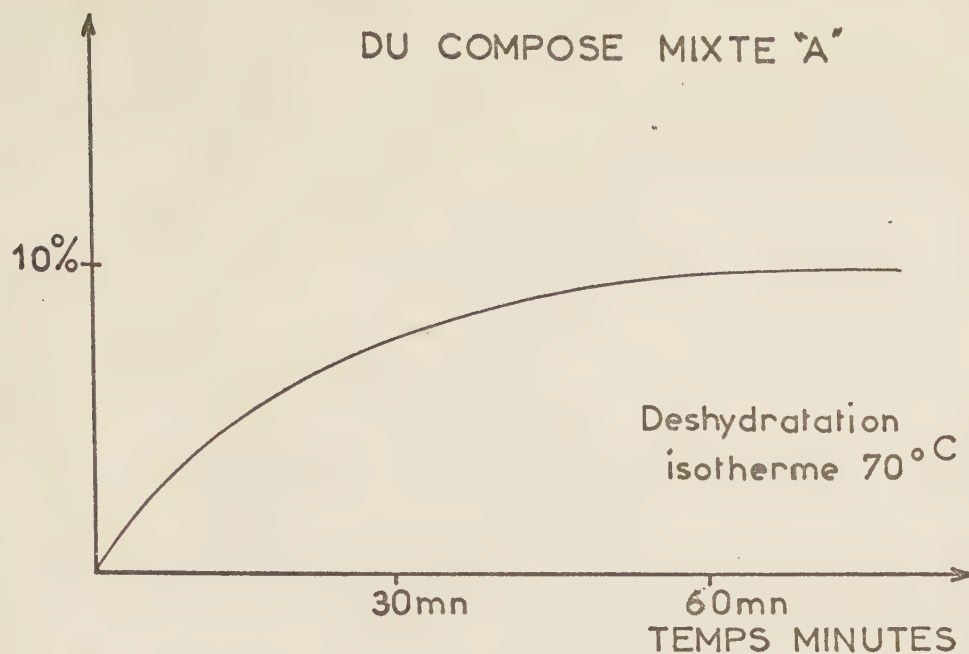


FIG: 9

Le rapport $\frac{\text{solution solide}}{\text{cuivre}}$ en At % correspondant au résultat de Meyer.

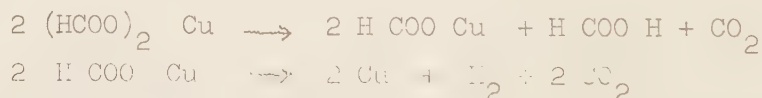
Etant donné la similitude des produits de départ et la richesse des spectres obtenus, il est difficile de faire une étude précise de la variation des paramètres de la maille, en fonction de la teneur en cuivre. Cependant, bien que nous dépassions largement le rapport 15 At % $\frac{\text{Cu}}{\text{Cu} + \text{Ni}}$, il semble que nous soyons, dans le cas du composé A, en présence d'une phase mixte exempte de tout formiate de cuivre, la raie correspondant à $\theta = 9^{\circ}41$ caractéristique du formiate de cuivre étant absente.

Il faut attribuer ceci à notre méthode de préparation qui est différente de celle des précédents auteurs. Nous avons opéré en milieu très acide afin d'éviter la formation de composés basiques.

Etude thermogravimétrique

Une étude thermogravimétrique des composés A et B à la thermobalance électronique Ugine-Eyraud (32) montre que l'allure des courbes obtenues est la même que celle observée par Bachelard : déshydratation, puis décomposition du sel (fig. 9).

On observe, après décomposition, la présence d'un miroir de cuivre sur les parois de la nacelle. A. Keller (33) et V. Kohlshutter (34) Schuffenacker (57) ont mis en évidence la formation d'un formiate cuivreux intermédiaire lors de la décomposition du formiate de cuivre.



Remarquons enfin que la décomposition se fait à température sensiblement plus basse que celle du formiate de nickel.

Tableau 2

Diagramme de $\text{Cu} (\text{H COO})_2, 2 \text{H}_2\text{O}$

$$\lambda(\text{Cu K} \alpha_1) = 1,5418 \text{ \AA}$$

I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)
tf	8,45	F	2,63	f	1,91
tf	5,71	F	2,60	tf	1,89
tF	4,89	m	2,56	f	1,88
F	4,71	tf	2,50	m	1,85
F	4,58	m	2,44	F(L)	1,82
f	4,34	f	2,34	tf	1,80
F	4,24	f	2,31	f	1,79
tf	3,91	f	2,28	m	1,76
m	3,65	m	2,23	m	1,73
m	3,57	F	2,21	f	1,71
f	3,52	tf	2,19	f	1,67
m	3,43	tf	2,17	f	1,65
F	3,34	f	2,13	f	1,64
f	3,29	f	2,12	m	1,63
f	3,15	m	2,08	f	1,61
m	3,06	f	2,05	tf	1,60
tf	3,04	m	2,02	f	1,59
m	2,84	i	2,00	f	1,57
tf	2,81	f	1,98	f	1,56
f	2,76	m	1,96	F	1,53
f	2,73	tf	1,92		

Notations :

F : forte,
m : moyenne,
f : faible,
t : très,
L : large.

Tableau 3

Diagramme de Ni (H COO)₂ · 2H₂O "A 383"

$$\lambda(\text{Cu K}\alpha_1) = 1,5418 \text{ \AA}$$

I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)
f	8,53	f	2,54	m	1,85
f	5,59	tf	2,45	tf	1,84
tF	4,85	m	2,42	m	1,82
F	4,58	tf	2,40	f	1,80
tF	4,49	tf	2,30	f	1,78
F	4,26	m	2,28	f	1,77
tf	3,82	f	2,25	m	1,76
m	3,64	f	2,22	f	1,74
f	3,53	m	2,18	tf	1,73
F	3,36	f	2,17	m	1,68
tf	3,33	m(L)	2,12	m	1,68
f	3,29	f	2,07	m	1,66
f	3,26	f	2,06	f	1,64
f	3,12	m(L)	2,03	m	1,63
f	3,02	f	2,00	m	1,61
m	2,79	f	1,98	m	1,59
m	2,71	f	1,94	tf	1,58
f	2,63	m	1,91	f	1,56
F	2,61	m	1,88	f	1,53
F	2,56	tf	1,86	m	1,51

Tableau 4

Diagramme du composé A

$$\lambda (\text{Cu K} \alpha_1) = 1,5418 \text{ \AA}$$

I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)
tf	8,65	m	2,52	f	1,87
tf	5,58	tf	2,47	m	1,85
tF	4,87	f	2,44	f	1,83
tF(L)	4,51	f	2,29	f	1,81
m	4,31	f	2,25	m	1,78
f	4,22	f	2,23	f	1,76
f	3,69	f	2,19	f	1,75
tf	3,63	f	2,15	f	1,69
f	3,56	f	2,13	tf	1,68
m	3,33	tf	2,12	f	1,66
f	3,30	tf	2,10	f	1,65
f	3,14	f	2,07	f	1,64
f	3,04	tf	2,06	f	1,62
f	2,79	tf	2,02	tf	1,61
tf	2,75	f	2,01	tf	1,58
f	2,72	tf	2,00	tf	1,57
m	2,65	f	1,93	tf	1,55
f	2,59	f	1,89	tf	1,54
f	2,56	tf	1,88	f	1,52

Tableau 5

Diagramme du composé B

$$\lambda (\text{Cu } K_{\alpha}) = 1,5418 \text{ \AA}$$

I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)
tf	8,70	f	2,57	f	1,88
tf	5,65	m	2,54	m(L)	1,85
tF	4,89	tf	2,48	f	1,84
f	4,70	m	2,45	f(L)	1,82
tF(L)	4,51	f	2,34	m	1,79
F	4,33	f	2,31	f	1,77
m	4,26	tf	2,28	f(L)	1,76
tf	3,93	f	2,26	f	1,73
m	3,72	m	2,25	tf	1,71
f	3,63	m	2,21	i	1,70
m	3,59	f	2,17	tf	1,68
f	3,43	f	2,14	m	1,67
F	3,34	tf	2,13	tf	1,66
f	3,17	f	2,11	f	1,64
m	3,06	f	2,08	f	1,63
tf	2,89	f	2,07	f(L)	1,61
f	2,84	f	2,02	tf(L)	1,60
m	2,80	tf	2,01	f	1,59
f	2,76	tf	1,98	tr	1,58
f	2,74	f	1,95	f	1,56
m	2,66	f	1,90	m	1,53
m(L)	2,61	tr	1,89		

Détermination de la taille des cristallites de nickel

Le nickel ex formiate se présente en poudre fine. La taille des cristaux est très faible et provoque un élargissement des raies de diffraction X. On peut relier quantitativement cet élargissement à une taille moyenne des cristaux.

Principe de la méthode

On définit une taille moyenne du cristal D, liée à un élargissement des raies par la formule de Scherrer :

$$\beta = \frac{K \lambda}{D \cos \theta}$$

θ : angle de Bragg de la raie considérée,
 λ : longueur d'onde de la radiation utilisée,
K : 0,9 C^{te} de Scherrer.

L'élargissement ou "largeur intrinsèque" est défini de façon approchée par la correction de Warren :

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$$

B : largeur expérimentale observée,
b : largeur instrumentale irréductible obtenue pour un même angle θ , avec un échantillon cristallisé ne produisant aucun élargissement.

En pratique B et b sont déterminés simplement comme des largeurs angulaires mesurées à mi-hauteur au dessus du fond continu.

Dispositif expérimental

Le diffractomètre à compteur, équipé d'un monochromateur, est particulièrement adapté à la mise en oeuvre d'une telle méthode.

Nous utilisons un diffractomètre C.G.R. comportant :

- un tube à foyer fin,
- un monochromateur à cristal de quartz courbé,
- un goniomètre Berthold,
- un compteur semi proportionnel à faible temps mort,
- un circuit "Intégrateur" à résistance et capacité présentant une inertie réglable,
- un enregistreur potentiométrique.

La stabilité du secteur est complétée par un dispositif à cellule photo sensible.

On utilise une anticathode de cuivre. Le monochromateur permet d'isoler rigoureusement la radiation $K\alpha_1$. Les poudres étudiées sont tassées dans la cavité cylindrique d'une plaque d'aluminium. La largeur instrumentale b est obtenue facilement avec un produit bien cristallisé.

Résultats

Les valeurs obtenues pour un échantillon donné sont très reproductibles et semblent susceptibles d'une bonne précision, en valeur relative tout au moins.

En fait, on se réfère à la valeur de D donnée par la raie (111). On atteint ainsi un "diamètre moyen" dans la direction perpendiculaire à cette famille de plans.

On suit de façon précise la variation de ce paramètre au cours d'un traitement thermique effectué sur la poudre de nickel ex formiate.

Pour le nickel brut, obtenu par décomposition du formiate à 230° : $D = 290 \text{ \AA}$.

Lorsque cette même poudre, avant d'être mise à l'air, subit un traitement thermique, on observe une augmentation sensible de D . On atteint ainsi $D = 420 \text{ \AA}$ après un chauffage de une heure à 420° C .

On doit donc admettre que ce traitement provoque un grossissement des cristaux. Mais la méthode utilisée ne permet pas d'atteindre la distribution des tailles, donc de préciser le processus de cette évolution.

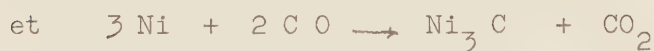
CHAPITRE III

REACTIONS DE L'OXYDE DE CARBONE AVEC LE NICKEL DIVISÉ

L'objet de cette étude est d'essayer de définir les différentes réactions qui se développent au sein du système oxyde de carbone-nickel, de préciser leur cinétique et de proposer éventuellement un mécanisme réactionnel.

I - Appareillage (figure 10)-

Les réactions



sont accompagnées d'une variation de volume gazeux. Nous avons donc fait appel à une méthode volumétrique pour les suivre. Il s'agit de déterminer, en fonction du temps, les variations de volume, à pression constante, d'une enceinte thermostatée renfermant de l'oxyde de carbone admis à réagir sur un échantillon de nickel chauffé.

La majeure partie de l'appareillage, en verre pyrex (burette, manomètre, réserve de gaz) est immergée dans des réservoirs remplis d'eau à 20° C constamment renouvelée à l'aide d'un thermostat "Colora". La température du gaz de l'enceinte demeure ainsi constante, en particulier indépendante des fluctuations aléatoires de la température extérieure.

Une petite pompe à circulation de gaz est placée dans la canalisation de verre. Elle se compose de palettes de verre renfermant de petits

aimants. On l'actionne de l'extérieur à l'aide d'un aimant mu par un moteur asynchrone tournant à 200 T/mn. A cette vitesse, la pompe produit une légère aspiration suffisante pour entraîner l'oxyde de carbone qui se met à circuler lentement. Ce brassage continu favorise, d'une part l'homogénéité de composition de la phase gazeuse, d'autre part l'homogénéité de la température dans l'enceinte réactionnelle.

Afin de maintenir la pression invariable en cours de réaction, on fait varier le volume de l'enceinte au moyen de la contre burette. Simultanément on contrôle par visée dans un cathétomètre au $\frac{1}{50e}$ mm la constance du niveau de mercure du manomètre.

Les variations de volume sont lues à la burette.

Notre échantillon est constitué de Nickel OP 319 décrit précédemment. On dispose 100 à 300 mg de poudre dans une nacelle en pyrex dont l'orifice présente un étranglement. Tout risque de projection est écarté si l'on prend soin de placer un peu de laine de quartz dans le col de la nacelle.

Le chauffage de cette partie de l'appareil est assuré par un four en coquille, aisément démontable, disposé autour de la canalisation. Un thermocouple, placé dans le four, commande un système de régulation par "tout ou rien".

La température de l'échantillon est mesurée à l'aide d'un second thermocouple placé dans la nacelle, dont la soudure est noyée dans la poudre de nickel. La sortie des fils du thermocouple s'effectue hors de la zone chauffée par deux tiges de tungstène traversant un bouchon de pyrex muni d'un rodage.

Mode opératoire

L'échantillon est dégazé sous vide, à température ambiante pendant plusieurs heures, jusqu'à l'obtention d'un bon vide statique.

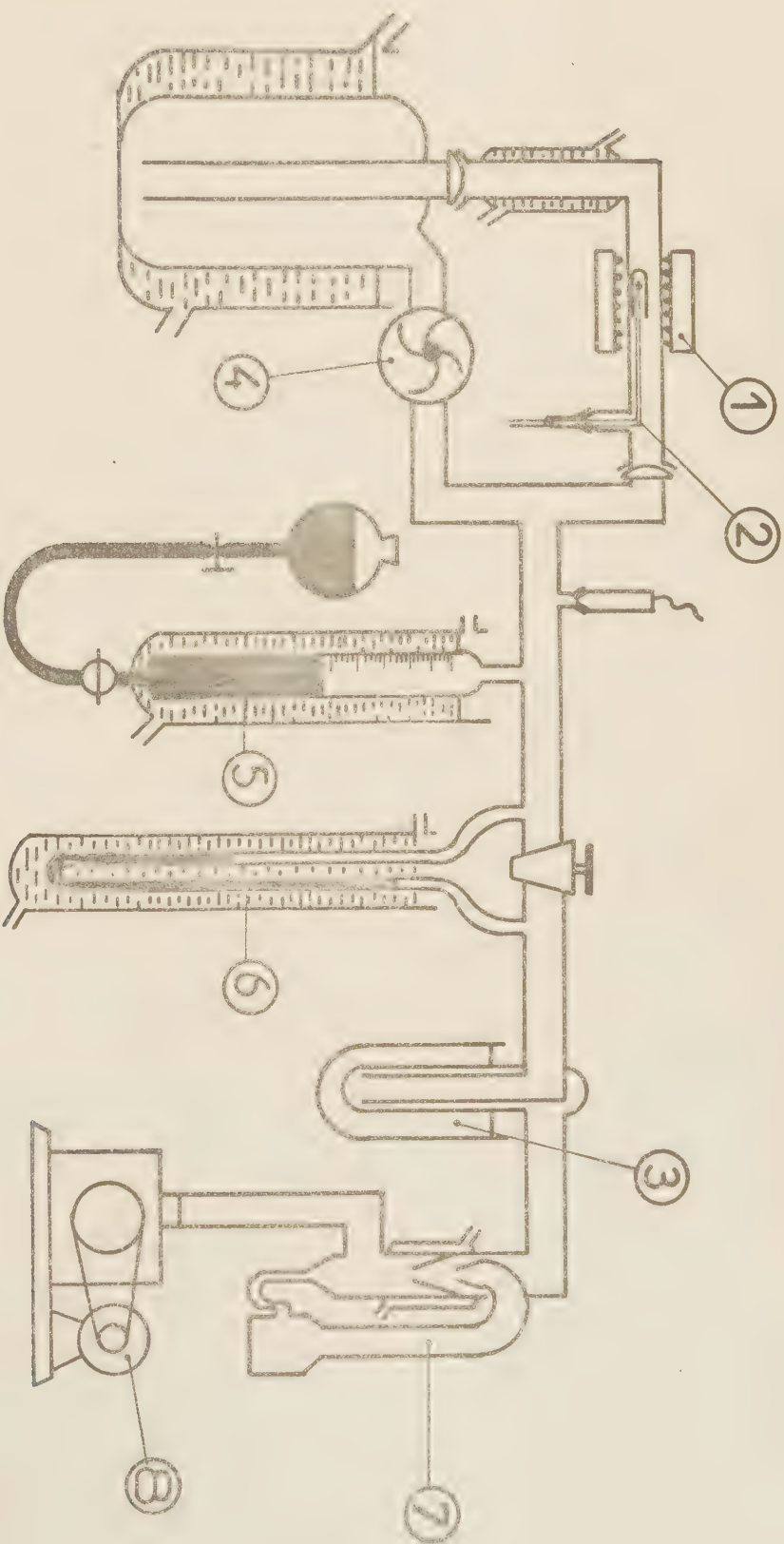


FIG: 10

- 1 four électrique
- 2 thermocouple
- 3 piège à azote liquide
- 4 pompe à circulation de gaz
- 5 burette

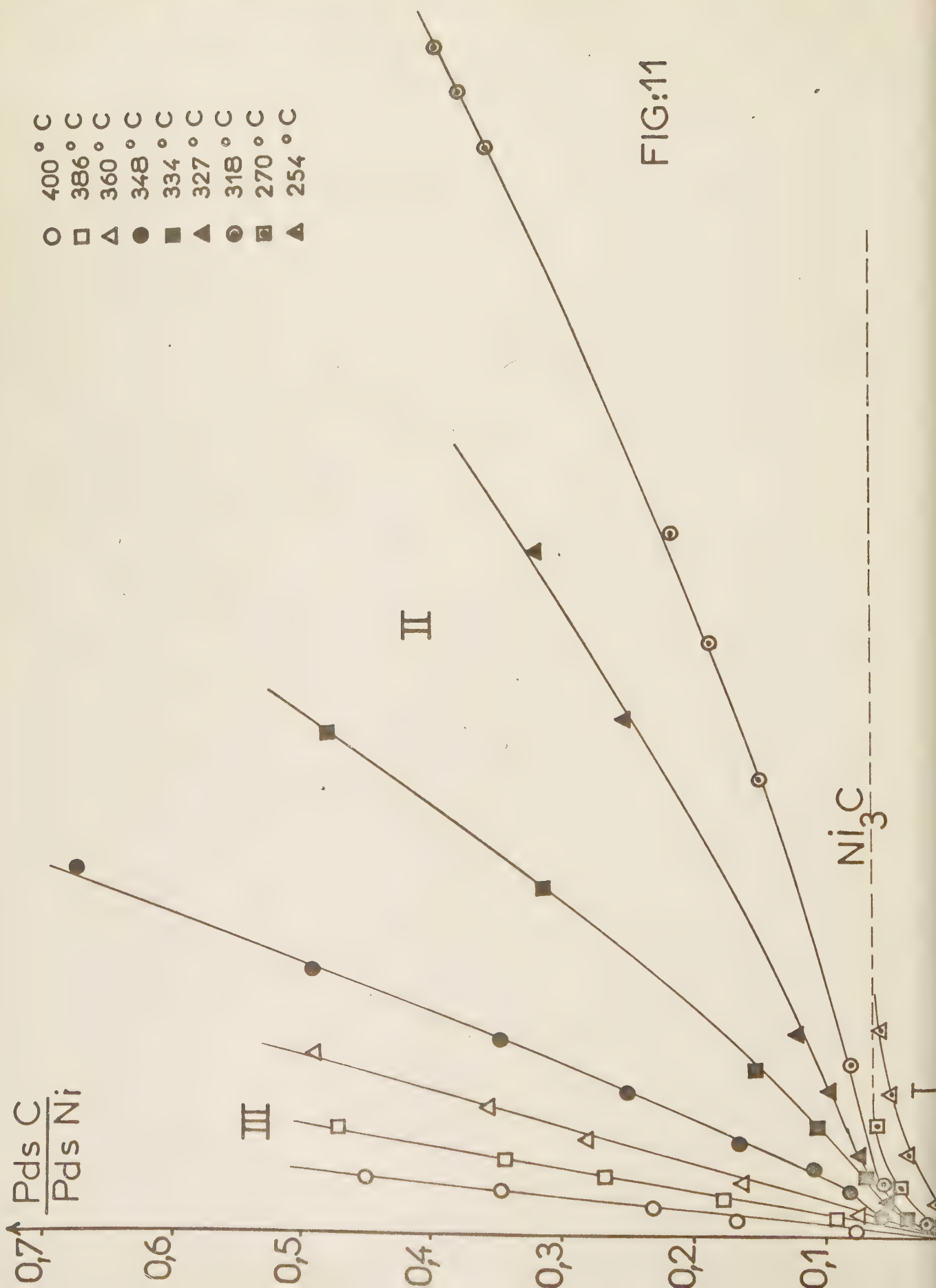


FIG:11

Après une rapide montée jusqu'au palier de température réactionnelle, on fait pénétrer l'oxyde de carbone dans l'enceinte.

II - Caractérisation des différentes réactions

L'étude des variations du volume gazeux en fonction du temps nous conduit à tracer le réseau d'isothermes de la figure 11, pour une pression de $55 \cdot 10^3$ Pascal et un intervalle de température 200-600° C. Il concorde bien avec les données de la littérature (61).

Nous pouvons distinguer grossièrement trois domaines de températures :

- domaine I 250° C - 300° C carburation de Nickel,
- - II 300° C - 350° C carburation suivie d'un dépôt autocatalytique de carbone,
- - III dépôt de carbone seul.

La présence d'un miroir de nickel sur la nacelle et les parois du tube en cours d'essai, est une manifestation de la réaction :



Cette dernière est cependant suffisamment limitée pour ne pas intervenir dans nos mesures. Elle n'est d'ailleurs plus observée si l'on diminue la pression d'oxyde de carbone et la quantité de nickel présente dans la nacelle.

III - Formation exclusive de carbure

Dans le domaine de températures 250° - 350° C, la carburation du nickel ex-formiate se traduit par les isothermes de la figure 12.

La réaction se produit sans période d'induction, à vitesse décroissante pour aboutir, suivant la température, à un palier ou à un point d'inflexion.

Ce palier correspond au rapport $\frac{\text{Poids de C}}{\text{Poids de Ni}} = 0,068$ par conséquent à la composition Ni_3C .

A) Examen aux rayons X

La figure 14 représente un diagramme en chambre de Guinier effectué avec la radiation $\text{K}\alpha$ du cuivre, sur un échantillon dont le taux de carburation est de 97 %.¹

Le tableau 7, résultat du dépouillement de ce diagramme témoigne d'une bonne concordance avec les résultats de Nagakura et ceux de Jacobson et Westgren.

Il s'agit bien là de carbure Ni_3C décrit par ces auteurs.

Les raies supplémentaires observées sont dues au nickel, et à de faibles traces d'oxyde NiO .

On voit, en outre, sur les clichés originaux, des raies très faibles aux petits angles. Mais elles sont trop floues pour qu'on puisse les relier avec certitude à la structure décrite par Nagakura. Enfin nous observons l'absence de raies qui puissent être imputées au carbone.

La réaction dont nous nous proposons d'étudier les caractères cinétiques est :



Nous verrons plus loin que ce carbure, ainsi que l'a signalé Galwey (63) se réduit en totalité entre 200° C et 300° C .

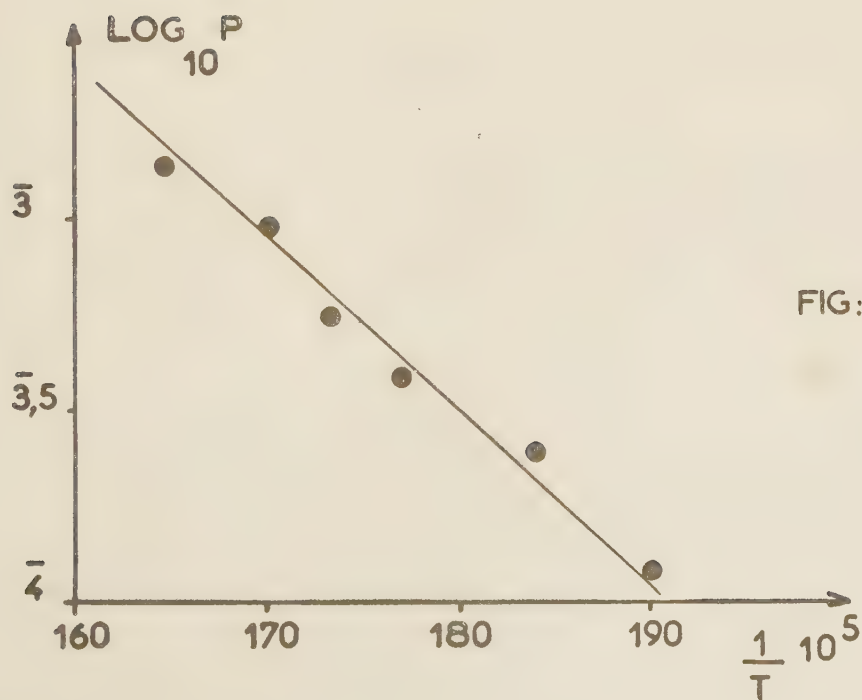
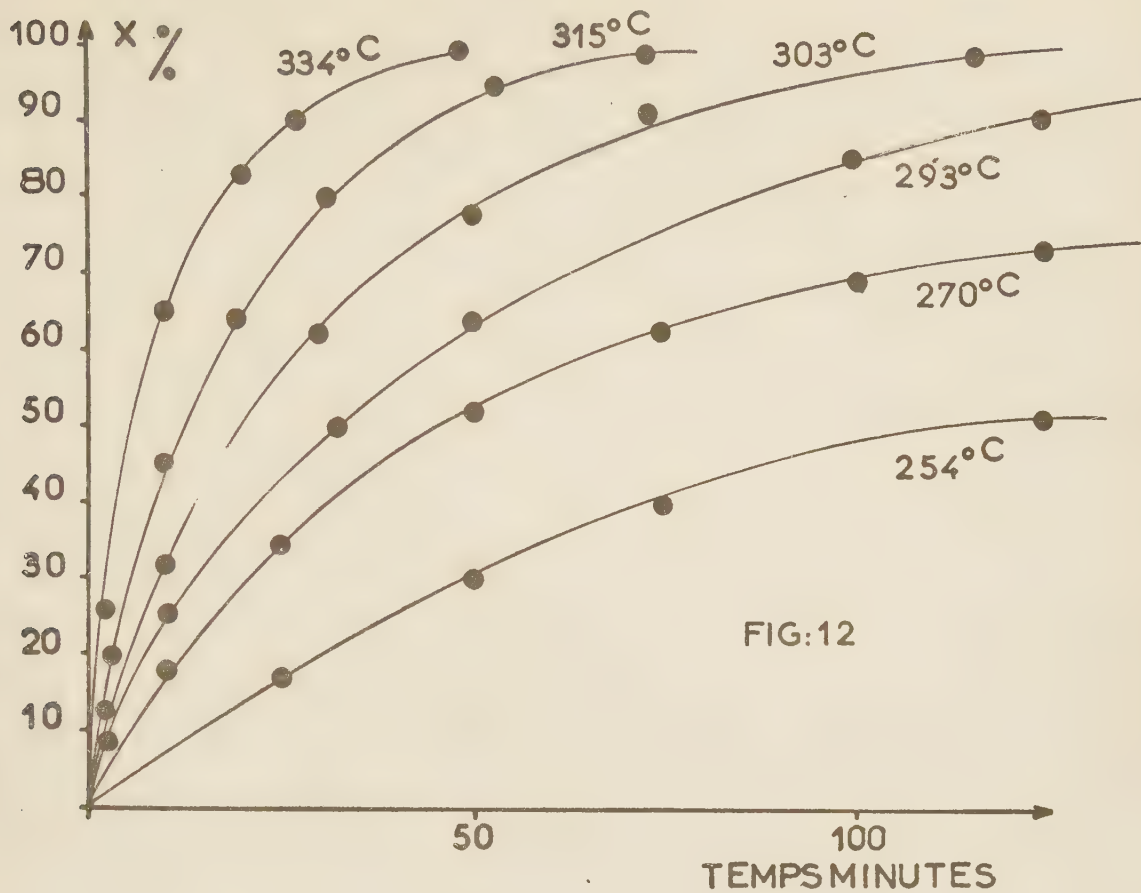
B) Caractères cinétiques de la réaction de carburation

a) Essai de détermination d'un ordre apparent

Nous avons eu recours à la méthode de différentiation graphique décrite par John H. Perry (62).

En désignant par l'unité la quantité initiale de Nickel, et par x la fraction carburée au temps t , la vitesse s'écrit :

$$\frac{dx}{dt} = k (1 - x)^n \quad 0 < x < 1$$



TABEAU 6

Intensité observée	d obs Å	d théorique Å		
		Ni ₇ C C. NAGAKURA	Ni ASTM	Ni O ASTM
tff	4,05			
tff	3,40			
tf	2,46			
tf	2,43			2,41
F	2,30	2,296		
F	2,17	2,168		
tF (large)	2,03	2,029	2,031	
f	1,761		1,762	
F	1,572	1,5792		
F	1,321	1,3257		
f	1,244		1,246	
F	1,220	1,2235		

Figure 14 :



Passons aux logarithmes

$$\log \frac{dx}{dt} = \log k + \log (1 - x)$$

Les transformées logarithmiques des courbes de la figure 12 obéissent à cette relation linéaire avec des valeurs voisines de 1 pour des pourcentages réactionnels compris entre 20 et 80 %.

La vitesse s'écrit :

$$\frac{dx}{dt} = k (1 - x)$$

$$\frac{dx}{1-x} = k dt$$

$$\log \frac{1}{1-x} = kt \quad \text{expression générale pour des réactions du premier ordre.}$$

La figure 15 nous montre la traduction graphique de cette expression dans notre cas. La constante de vitesse k varie suivant l'expression

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

L'énergie d'activation est de 23 Kcal/mole.

Toute interprétation des résultats expérimentaux en termes de mécanismes réactionnels doit nécessairement faire intervenir la diffusion en phase solide. Nous sommes donc amenés à considérer la diffusion du carbone (ou du nickel) dans l'échantillon.

b) Etude des lois qui régissent la diffusion dans une sphère

Envisageons la diffusion d'un composé B à travers une sphère A, dans les hypothèses suivantes :

- a) La concentration initiale est uniforme,
 - b) La concentration en surface est constante au cours du temps.
- Deux cas sont à distinguer.

1) Le corps B diffuse librement dans A sans former de composé défini A B

A l'intérieur de la sphère, un gradient de concentration s'établit.

Berthier (43) propose la loi cinétique suivante :

$$x = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\frac{\pi^2 D t n^2}{a^2}} \quad (\text{Figure 2-}).$$

x = fraction de la réaction globale au temps t ,

D = coefficient de diffusion,

n = nombre entier positif,

a = rayon de la sphère.

Berthier donne les valeurs de x en fonction de $\frac{D t}{a^2}$

Cette expression a servi en particulier à Nguyen Hoang Nghi (54) pour étudier le mécanisme de formation des fluorures intermédiaires à partir de l'hexafluorure d'uranium. Elle s'applique aussi bien dans le cas d'une diffusion de l'intérieur de la sphère vers l'extérieur, qu'en sens inverse.

Nous procédons de la façon suivante : en faisant correspondre un point expérimental avec un point de même ordonnée de la courbe théorique, nous fixons, pour chaque température, une échelle des temps. Si la loi proposée s'applique, la totalité de la courbe expérimentale ainsi tracée coïncide avec la courbe théorique de Berthier.

Pratiquement, dans le cas de la carburation du nickel, cette loi de diffusion simple ne s'applique pas aux résultats expérimentaux.

2) Le corps B forme avec A un composé A B

Dans ce cas A diffuse à travers AB ayant d'atteindre B auquel il se combine.

Plusieurs auteurs ont proposé des lois observant ces conditions (65) (66) (67) (68) (41), Valensi (41) puis Carter (67), étudiant l'oxydation de sphérules de nickel tiennent compte du fait que le volume du produit formé AB diffère du volume initial A.

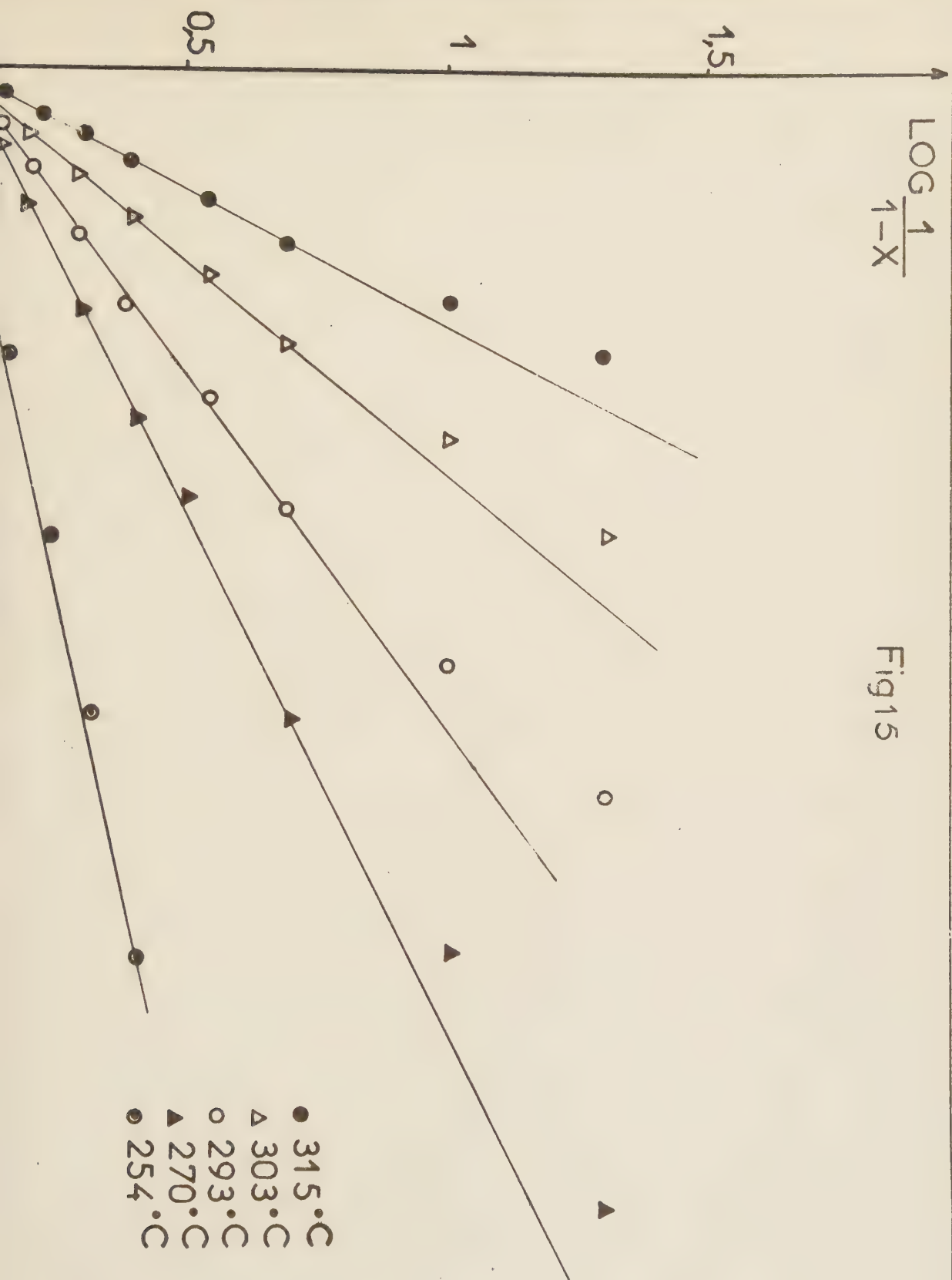
Soit r_0 : rayon initial de la sphère A,

r_1 : - de la sphère A à l'instant t ,

r_2 : - total à l'instant t : sphère A + coquille de AB,

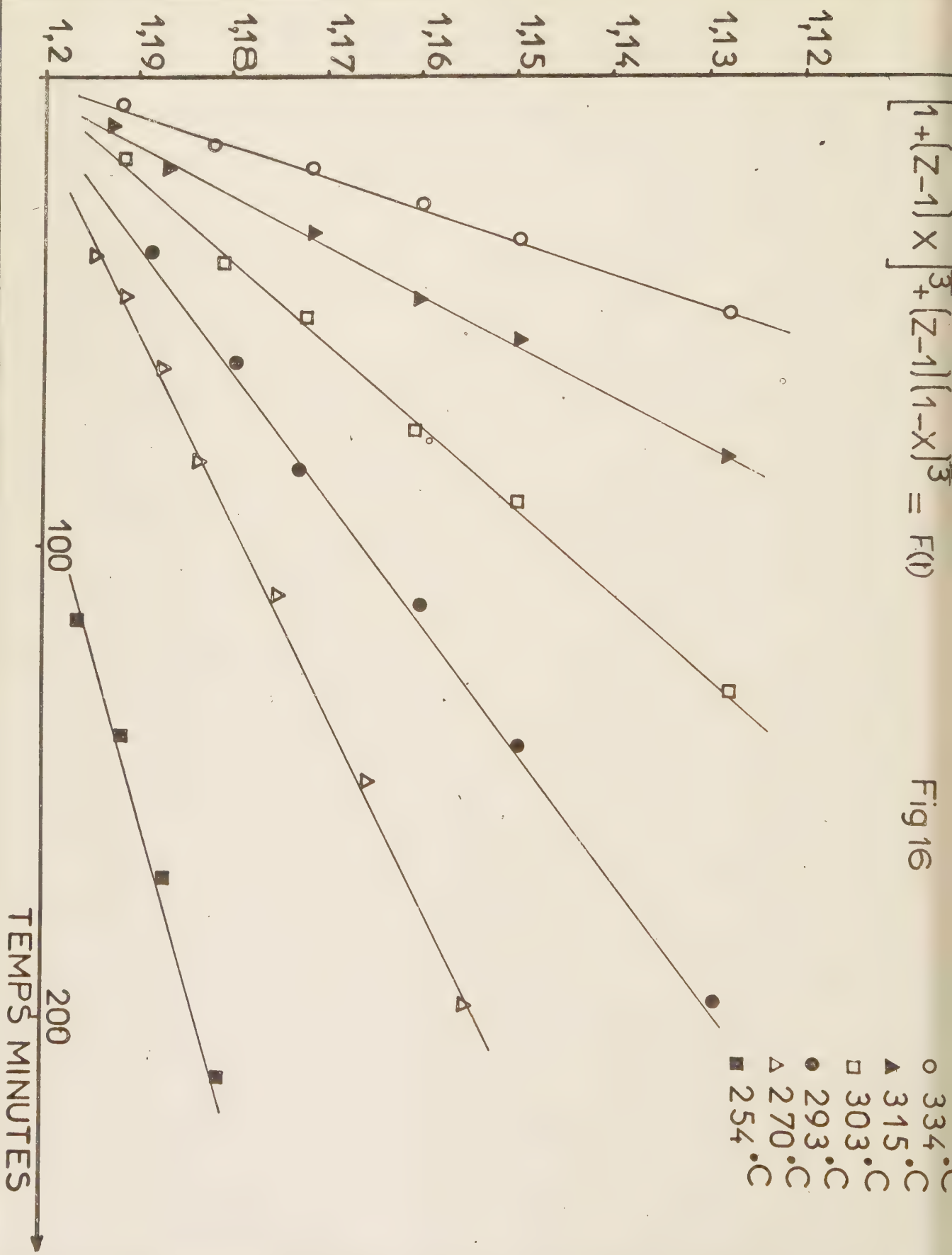
$\text{LOG} \frac{1}{1-X}$

Fig15



$$[1 + (Z-1)X]^3 + (Z-1)[1-X]^3 = F(t)$$

Fig 16



Q_A : quantité de A présente à l'instant t ,

Z : rapport entre le volume de AB correspondant à un atome de A et le volume d'un atome de A (ce facteur traduit la dilatation du réseau de A lorsqu'il se combine à B pour donner AB),

x : fraction de A ayant réagi,

k : constante ne dépendant que de la température.

Si l'on écrit l'expression du volume total de la sphère :

$$r_2^3 = Z r_0^3 + r_1^3 (1 - Z)$$

on a également :

$$r_1 = (1 - x)^{1/3} r_0$$

D'après la définition de Q_A , on peut écrire :

$$Q_A = \frac{4}{3} \pi r_1^3 \quad (3)$$

La vitesse de variation de Q_A obéit à l'équation :

$$\frac{d Q_A}{dt} = - 4 \pi k \frac{r_1 r_2}{r_1 - r_2} \quad (4)$$

Différentions (3) par rapport au temps et égalons l'expression obtenue au deuxième membre de (4) :

$$\frac{r_1 dr_1}{dt} = - k \frac{r_2}{r_2 - r_1} \quad (5)$$

On remplace r_2 par sa valeur tirée de (1) et on intègre l'équation ainsi obtenue de r_0 à r_1 . On obtient finalement :

$$\left[1 + (Z-1) x \right]^{\frac{2}{3}} + (Z-1) (1-x)^{\frac{2}{3}} = Z + (1-Z)^2 \frac{k t}{r_0} \quad (6)$$

La représentation graphique du premier membre de (6) en fonction du temps doit être linéaire.

Nous atteignons directement x par l'expérience. Calculons Z .

Le produit de départ étant une poudre microcristalline de nickel, son réseau est cubique à faces centrées, avec comme paramètre $3,516 \text{ \AA}$. Le nombre d'atomes par maille est 4, son volume $43,45 \text{ \AA}^3$, par suite le volume

rapporté à un atome de nickel est $10,86 \text{ \AA}^3$.

Considérons maintenant le produit formé Ni_3C , son réseau est hexagonal compact :

$$a = 2,646 \text{ \AA}$$

$$c = 4,329 \text{ \AA}$$

Le volume de la maille élémentaire est donc $26,075 \text{ \AA}^3$ et le nombre d'atomes par maille, 2. Par suite, le volume correspondant à un atome de nickel dans le réseau du carbure est $13,037 \text{ \AA}^3$.

On en tire $Z = 1,2$

valeur qui permet de calculer le premier membre de l'équation (6) pour toutes les valeurs de x ; portant alors ces dernières en fonction du temps (figure 15), nous voyons que les points obtenus s'alignent d'une manière satisfaisante, dans l'intervalle compris entre $x = 25 \%$ et $x = 95$ à 100% .

On peut attribuer le manque de linéarité pour les faibles valeurs de x au fait que la poudre utilisée n'est pas constituée de particules parfaitement identiques et sphériques. Pour la vérification expérimentale de l'équation théorique proposée, Corter utilise en effet des grains soigneusement calibrés.

Un examen au microscope électronique du nickel ex formiate met en évidence des grains sphériques de grosseur variable et de diamètre moyen $500 \text{ \AA}$.

Compte tenu de ces résultats, il est logique de retenir pour la cinétique de carburation du nickel le schéma proposé par Valensi.

On suppose que la réaction :



se produit à la surface du nickel. Le carbone diffuse ensuite vers l'intérieur du grain, à travers la couche de carbone Ni_3C , sous l'effet d'un gradient de concentration caractérisé par le domaine d'homogénéité de ce composé.

La pente P des droites de la figure 16 varie avec la température suivant la loi exponentielle

$$P = P_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

L'énergie d'activation de la diffusion est de 20 Kcal/mole (fig. 13).

C) Influence des traitements thermiques

Les traitements thermiques précédant la réaction de carburation ont une grande influence sur celle-ci.

Si l'on chauffe la poudre échantillon à 300°C pendant 30 minutes avant l'introduction de l'oxyde de carbone, la vitesse de la réaction de carburation diminue alors considérablement.

A l'issue d'un traitement beaucoup plus long (10 heures à 300°C) on constate que la réaction de carburation ne se produit plus, il se forme par contre, un dépôt de carbone libre.

On peut expliquer ce phénomène par la présence dans le nickel brut de fabrication de petites quantités de carbure (p. 69). Suivant Hofer (11) celui-ci se décomposerait en carbone libre au cours d'un chauffage prolongé.

Les vitesses de carburation ou de dépôt de carbone libre sont donc favorisées au départ par la présence de l'une ou de l'autre espèce de carbone.

D) Influence de la pression d'oxyde de carbone sur la réaction de carburation

Des essais systématiques nous ont montré qu'entre 100 et 400 mmHg la pression de l'oxyde de carbone n'influe pas sur la vitesse de la réaction.

IV - Formation de carbure et de carbone

Dans le domaine de températures 300-350°C les isothermes de carburation se terminent par un point d'inflexion ; un dépôt de carbone libre commence alors. Cette nouvelle réaction



semble autocatalytique. Elle s'accélère constamment. A l'issue de ce traitement, il est toujours possible de mettre en évidence la présence du car-

bure dans l'échantillon. Nous verrons qu'il n'en est pas de même dans le domaine III.

Cherchons les facteurs qui influent sur la vitesse de la réaction (1). On peut écrire :

$$\frac{dM}{dt} = k (P_{CO})^{\alpha} (P_{CO_2})^{\beta}$$

où M est la masse de carbone déposé, P_{CO} et P_{CO_2} respectivement les pressions partielles de l'oxyde de carbone et de l'anhydride carbonique.

Dans les conditions où nous opérons, la pression partielle de l'oxyde de carbone varie relativement peu tandis que la pression partielle de l'anhydride carbonique, très faible, varie dans de grandes proportions. L'accélération de la réaction peut être liée à la variation de la quantité d'anhydride carbonique présente dans l'enceinte.

Si nous introduisons au départ une quantité importante d'anhydride carbonique dans l'enceinte, sa pression partielle varie relativement peu au cours de la réaction et l'isotherme obtenue est une droite

$$\frac{dM}{dt} = k_1$$

Revenons aux isothermes de la figure 11, nous pouvons écrire :

$$\frac{dM}{dt} = K (P_{CO_2})^{\beta}$$

La détermination de β par la méthode de différentiation graphique nous conduit à des valeurs très voisines de $\frac{1}{3}$ (figure 17)

$$\frac{dM}{dt} = K (P_{CO_2})^{\frac{1}{3}}$$

Les valeurs de K correspondant à plusieurs températures suivent la loi :

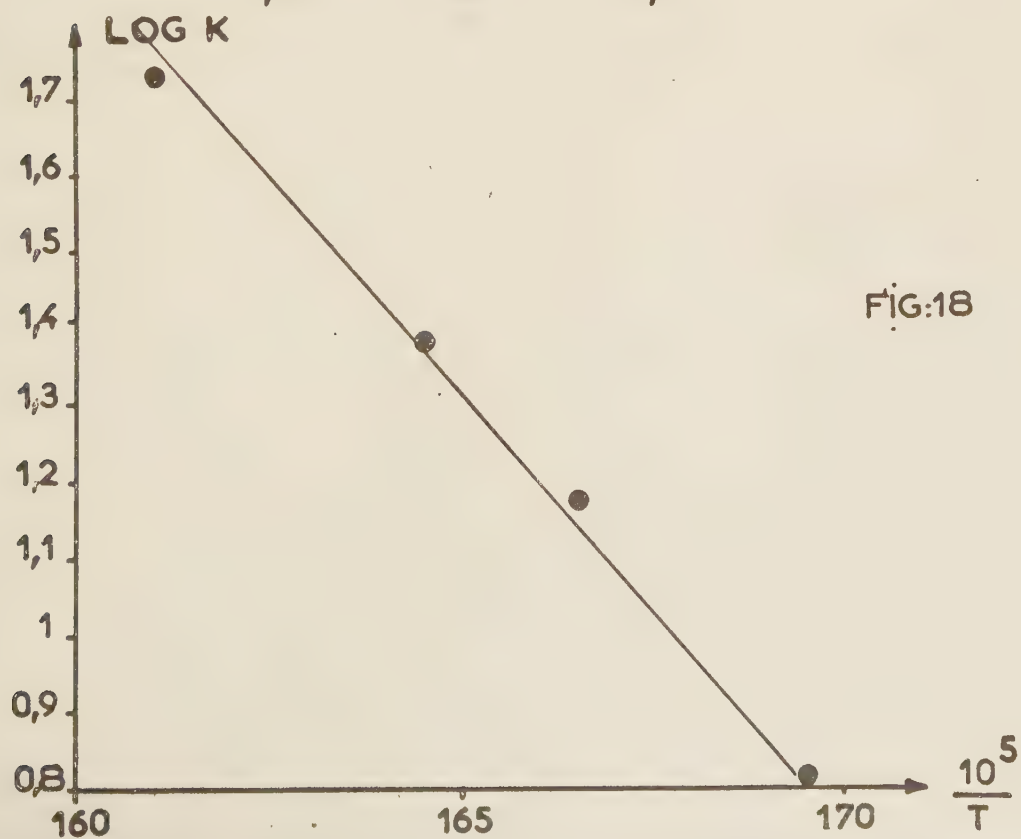
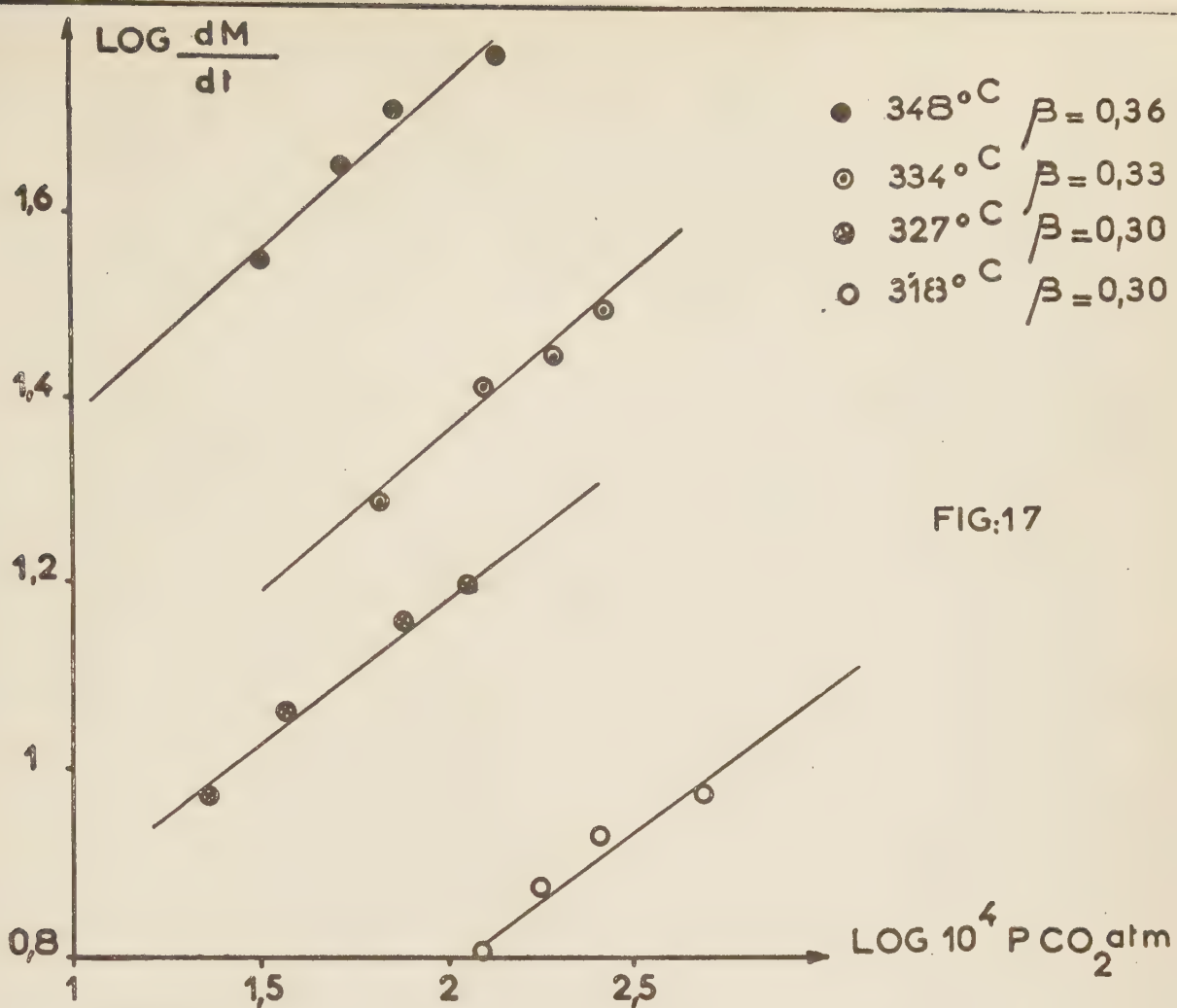
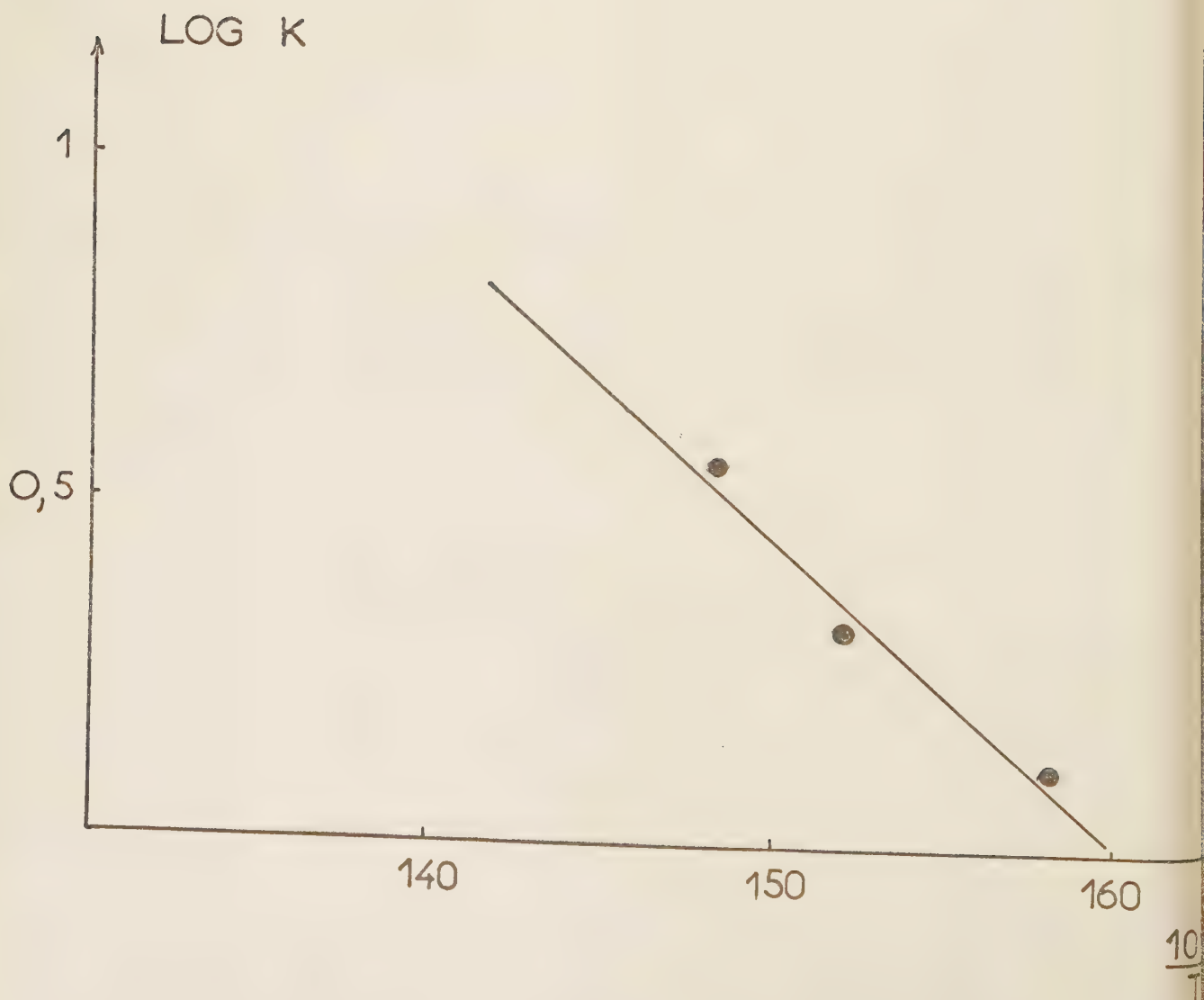


FIG : 19



$$K = K^0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

avec une énergie d'activation de 52 Kcal/mole (figure 18).

V - Formation exclusive de carbone

Au-delà de 350° C, les isothermes deviennent linéaires. Le carbure de nickel étant très instable dans ce domaine de températures, il n'est plus possible de le mettre en évidence par réduction de l'échantillon, même après un traitement très bref à l'oxyde de carbone.

Les pentes des droites obtenues correspondent à une énergie d'activation de 23 Kcal/mole (figure 19).

CHAPITRE IV

REDUCTION DU CARBURE ET DU CARBONE LIBRE

Après réaction avec l'oxyde de carbone, l'échantillon est laissé en place dans la nacelle. On le dégaze sous vide à température ambiante, puis on monte rapidement à la température réactionnelle choisie et on introduit l'hydrogène.

Les réactions



et



se traduisent par une diminution de volume gazeux à pression constante. De la même manière que précédemment, on peut suivre l'évolution de la réduction par mesure de la contraction de volume.

I - Réduction du carbure

La réduction du carbure est complète dans le domaine de températures 170° C - 230° C et sous une pression de 52.10^3 Pascals.

Les isothermes de la figure 20 montrent que la réaction ne présente pas de période d'induction. La vitesse est constamment décroissante et atteint un palier correspondant à la quantité de carbure présente initialement dans le nickel.

A - Etude cinétique

Un essai de détermination de l'ordre de la réaction nous conduit à adopter la valeur 1 à partir d'un taux réactionnel de 50 % (figure 21), ce qui confirme les résultats antérieurs dus à Galwey (63). A la constante de vitesse k ainsi définie, correspond une énergie d'activation de 28 Kcal/mole.

Une bien meilleure expression est fournie par la loi de diffusion de Berthier, qui rend compte des résultats expérimentaux de 0 à 100 % de taux de réaction.

On peut donc admettre que la vitesse de réduction est sous la dépendance du phénomène de diffusion du carbone de l'intérieur du grain vers l'extérieur.

Procédant alors suivant la méthode graphique décrite page 44 et prenant comme dimension moyenne du grain de carbure de nickel 500 Å, nous déterminons les coefficients de diffusion suivants :

t° C	D cm ² /sec
170°	1,78 10 ⁻¹⁶
184°	4,32 10 ⁻¹⁶
190°	9,4 10 ⁻¹⁶
206°	1,9 10 ⁻¹⁶
227°	3,7 10 ⁻¹⁵
236°	1,5 10 ⁻¹⁴

Examinons ce que devient l'équation de Berthier pour les temps longs. On peut négliger les termes d'ordre supérieur à 1. Elle s'écrit alors :

$$x = 1 - \frac{6}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2 Dt}{a^2}}$$

soit $1 - x = \frac{6}{\pi^2} e^{-\frac{\pi^2 Dt}{a^2}}$

$$\text{Log} \frac{1}{1 - x} = - \text{Log} \frac{6}{\pi^2} + \frac{\pi^2 D t}{a^2}$$

C'est, au terme constant près, l'équation d'une réaction du premier ordre. Ainsi s'explique l'ordre apparent l trouvé par détermination graphique pour la fin de la décarburation.

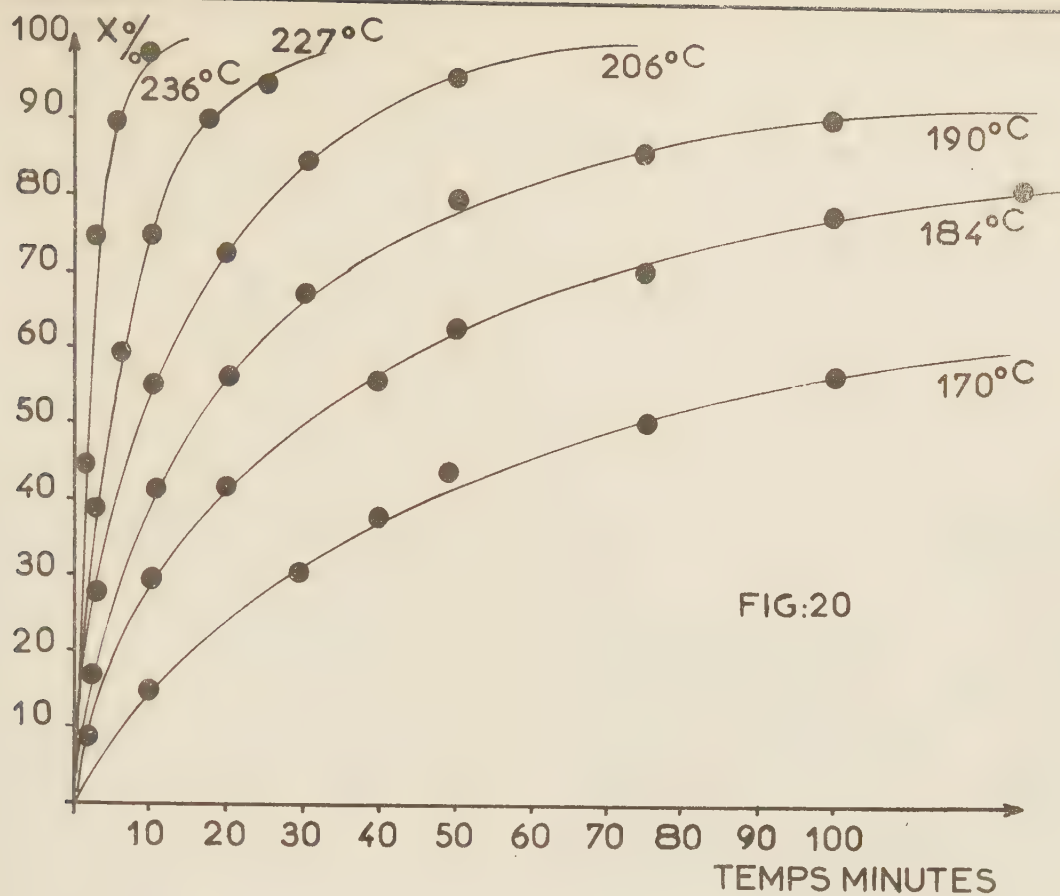


FIG:20

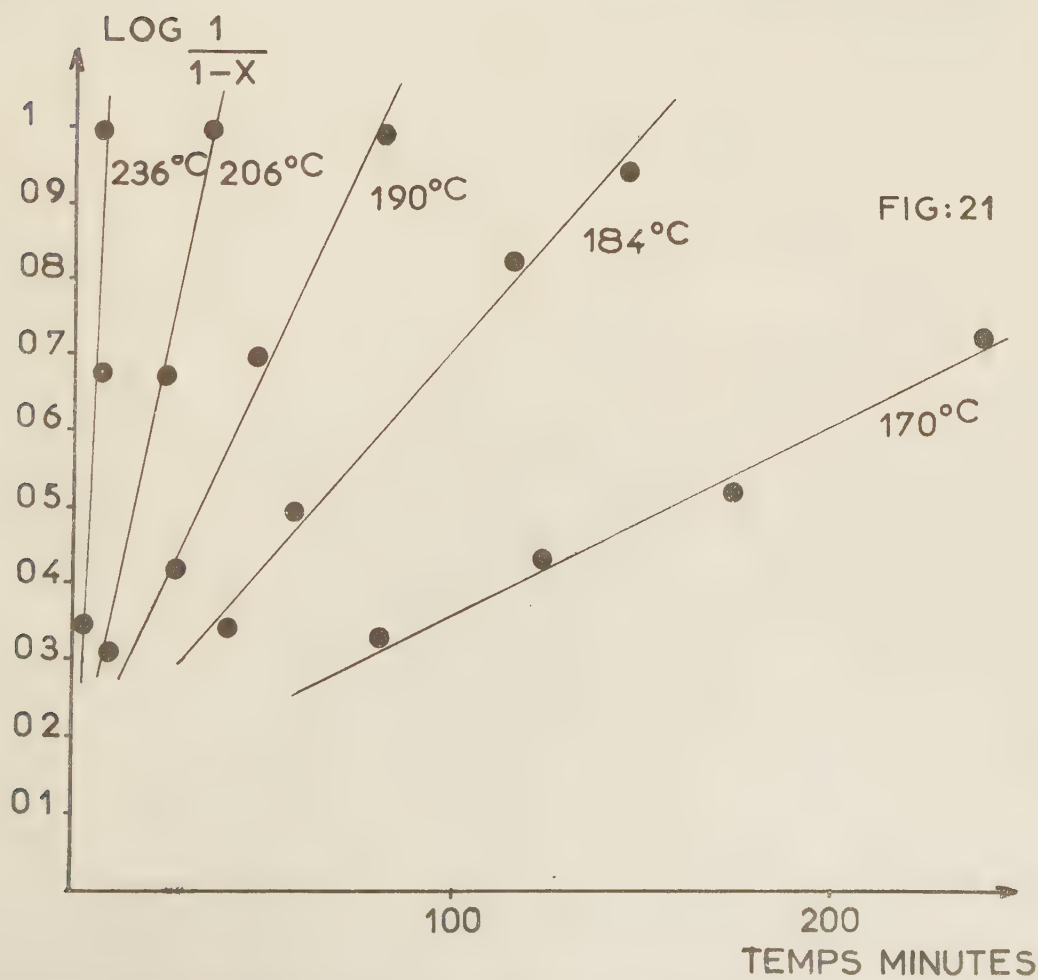


FIG:21

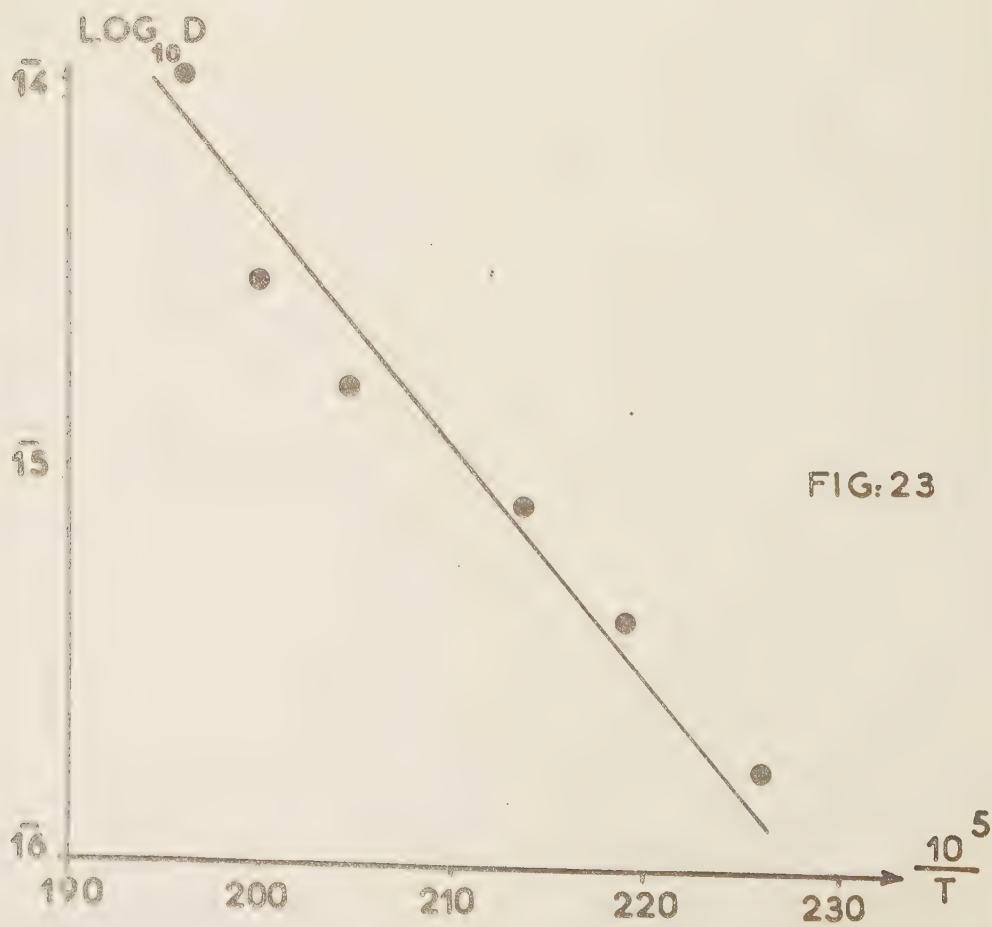
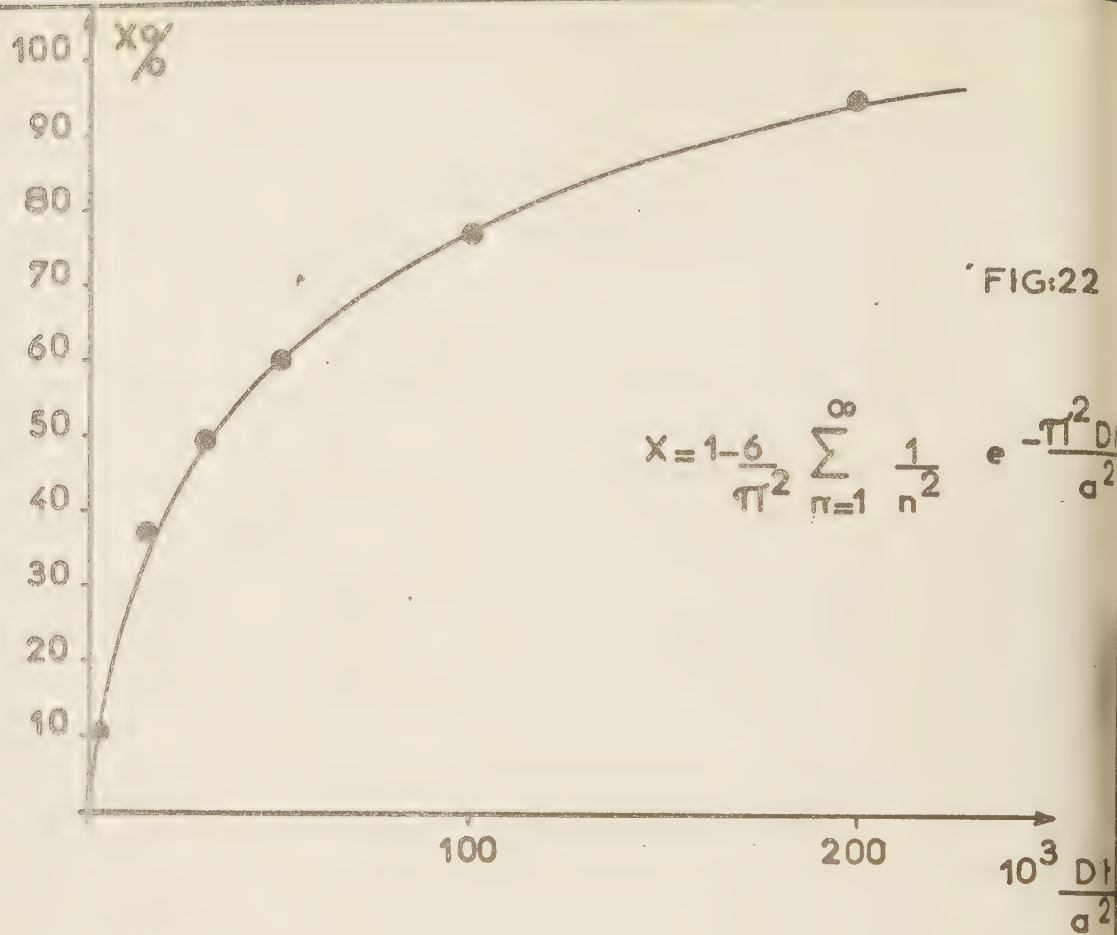
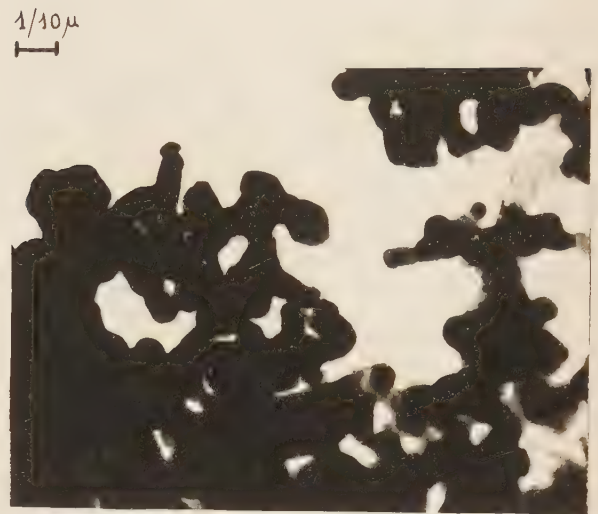
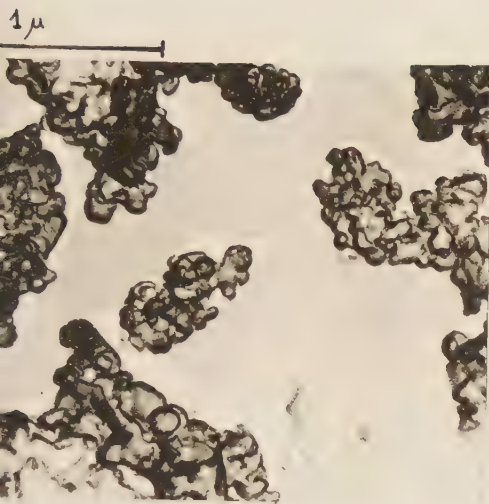
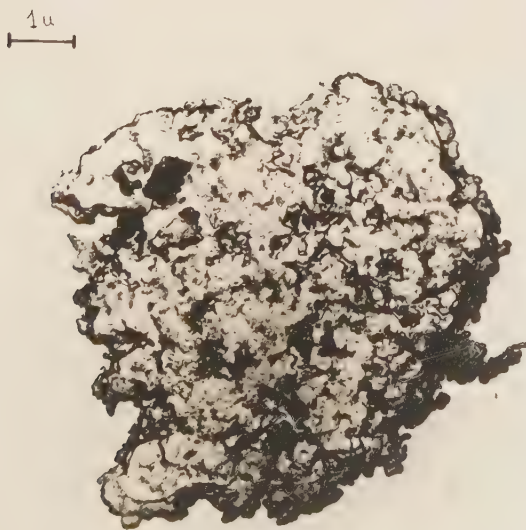


FIG : 24

NICKEL EX - FORMIATE



APRES DECOMPOSITION



APRES TRAITEMENT THERMIQUE

Variation des coefficients de diffusion avec la température

En traçant $\text{Log}_{10} D$ en fonction de $\frac{1}{T}$, nous obtenons une droite (figure 23) conformément à l'équation

$$D = D_0 e^{-\frac{E_0}{RT}}$$

L'énergie d'activation E_0 vaut 28 Kcal

La littérature fournit assez peu de résultats concernant la diffusion du carbone dans le nickel dans ce domaine de températures, Lander (44) travaillant entre 700 et 1300° C propose la loi suivante :

$$\text{Log}_n D = 0,909 - \frac{20\,200}{T}$$

Plus récemment Fransevitch (69) propose

$$D = 0,12 e^{-\frac{32\,800}{RT}}$$

Ces expressions, extrapolées dans le domaine de températures 170-200° C, fournissent des valeurs du même ordre que nos résultats expérimentaux.

B - Influence des traitements thermiques

Dans le cas où l'échantillon subit un traitement thermique prolongé précédant ou accompagnant la réaction de carburation, nous constatons une diminution de la vitesse de réduction.

C'est ainsi que certains échantillons maintenus quatre heures à 315° C se réduisent avec des vitesses dix fois plus faibles que les échantillons utilisés au cours de l'étude quantitative précédente.

Un examen de ces poudres au microscope électronique nous a permis de mettre en évidence un frittage partiel du produit, certains agglomérats atteignant 6μ ; il n'est pas possible dans ces conditions de définir la taille moyenne du grain.

En conclusion, on peut admettre que la diffusion du carbone de l'intérieur du grain vers l'extérieur constitue le processus limitant la vitesse ou ("rate limiting process") de la réaction de réduction du carbure de nickel. Pour des raisons d'encombrement stérique, on conçoit difficilement le méthane se formant et se déplaçant à l'intérieur du nickel, à moins que le carbone ne se trouve sous la forme de radicaux CH_x , moins encombrants.

Réduction du carbone

Le carbone des domaines II et III soumis à l'hydrogène sous une pression de $93 \cdot 10^3$ Pascals et dans un domaine de températures compris entre 440°C et 510°C nous fournit un réseau d'isothermes (figure 25) correspondant à la réaction :



L'ordre un caractérise l'ensemble de la réaction (figure 26 et 27) qui présente une énergie d'activation de 56 Kcal/mole.

Les résultats de cette étude comparés à ceux qui concernent la réduction du carbure justifient l'emploi d'une méthode de réduction sélective pour distinguer les deux états du carbone dans le nickel et en effectuer le dosage.

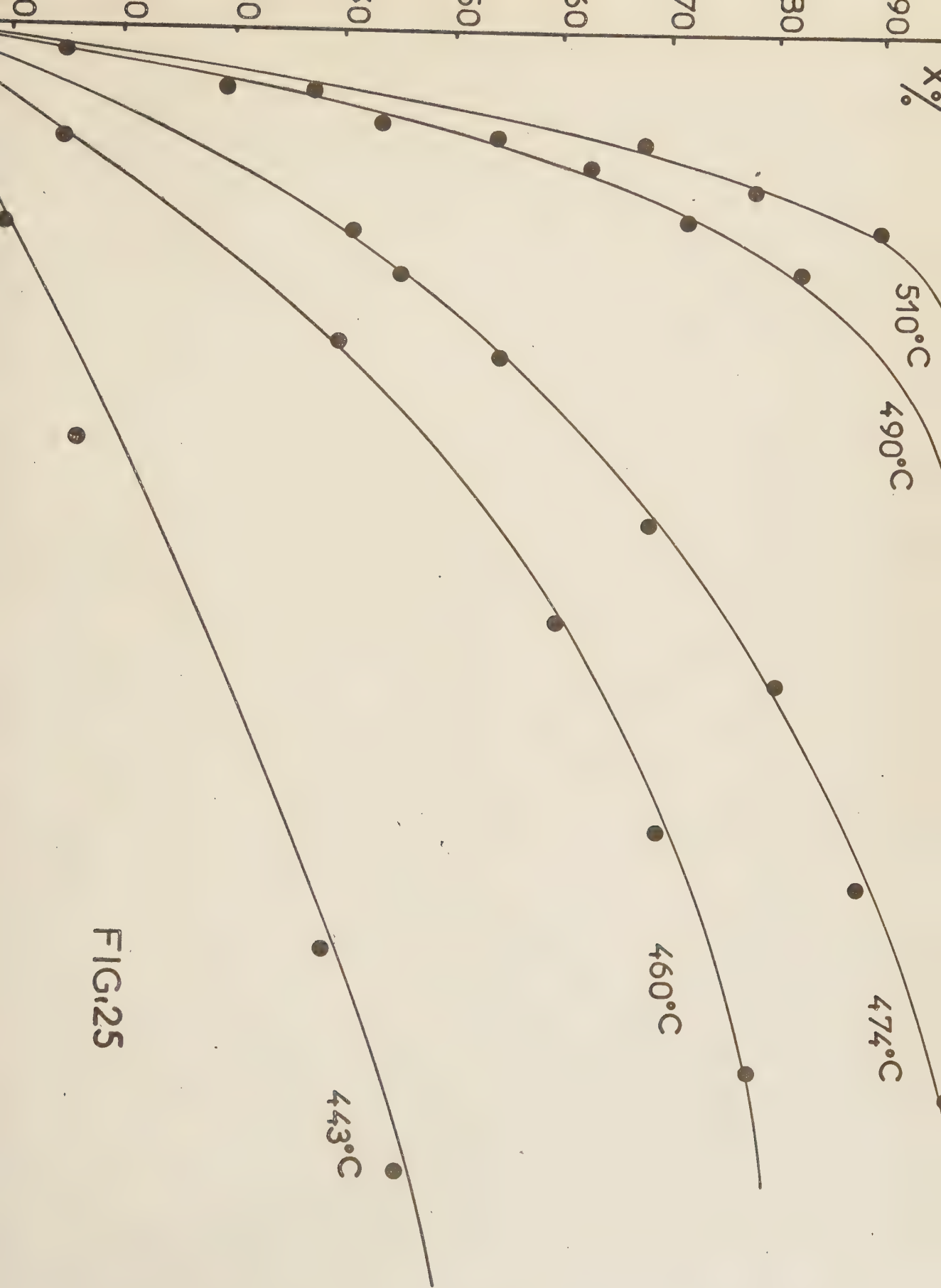


FIG.25

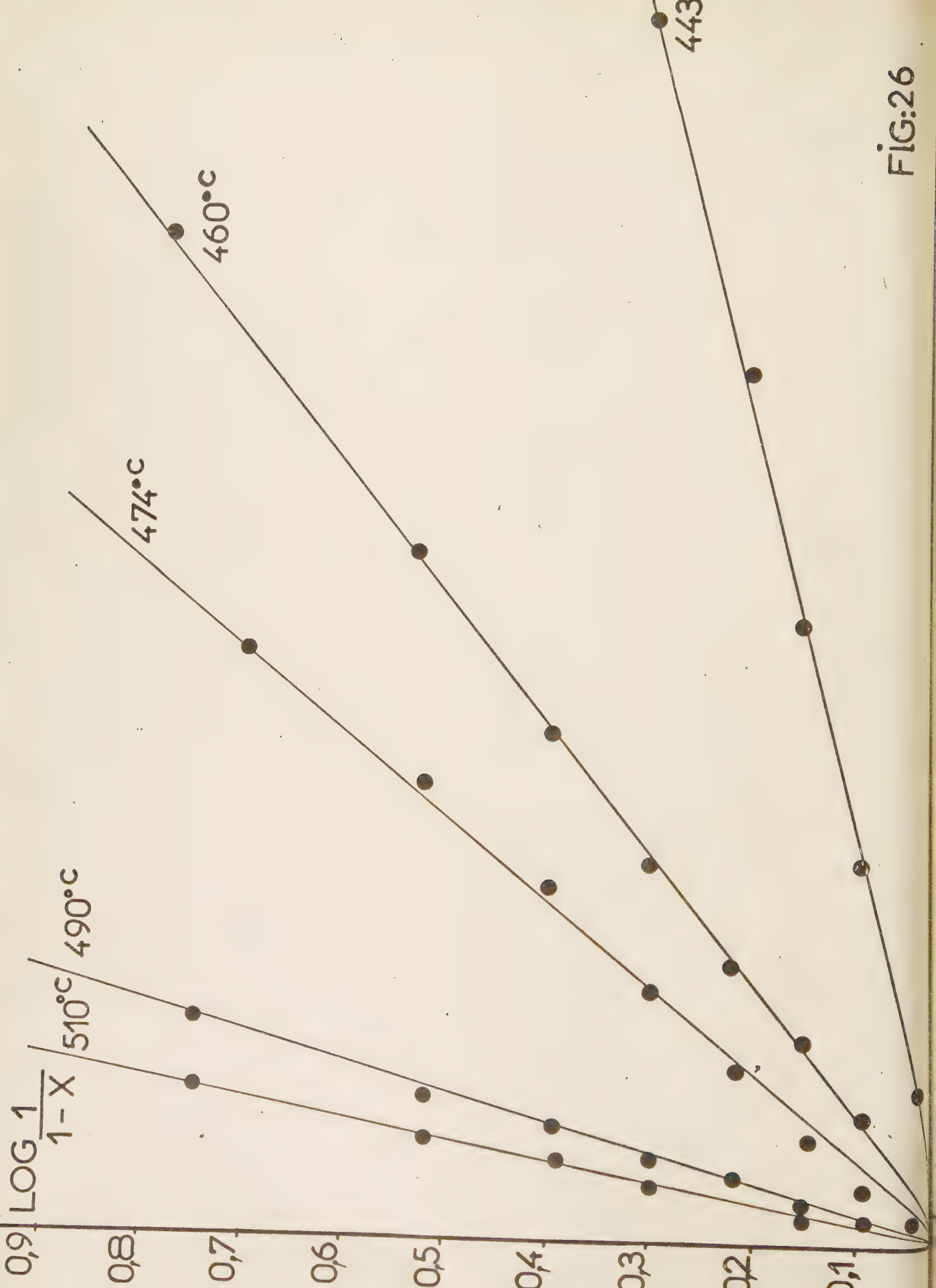
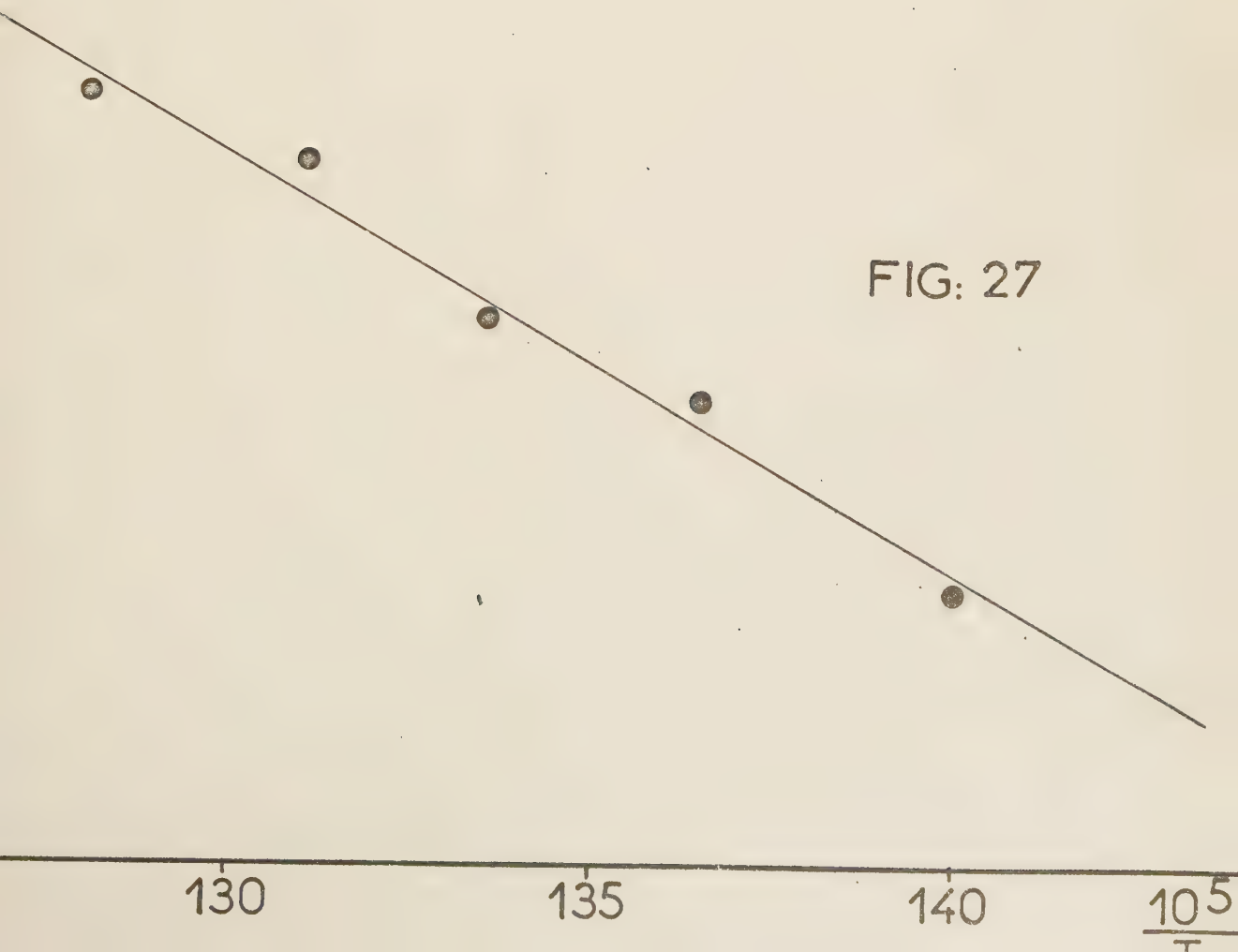


FIG:26

$\log_{10} k_2$



CHAPITRE V

ETUDE DES PHASES CARBONE NICKEL, DANS LE NICKEL
EX FORMIATE, AU MOYEN DE L'EQUILIBRE $C + 2H_2 \rightleftharpoons CH_4$.

Au cours du présent travail nous avons tenté de préciser la nature du carbone présent dans le nickel brut de fabrication. A l'issue du traitement réducteur, en atmosphère confinée, d'un métal contenant du carbone en solution solide, s'établit l'équilibre



Et pour une température T donnée

$$\frac{P_{CH_4}}{(P_{H_2})^2 a_c} = K_T$$

P_{CH_4} et P_{H_2} sont les pressions partielles du méthane et de l'hydrogène en atmosphères, a_c est l'activité du carbone dissous dans le métal et K_T une constante qui ne dépend que de la température à laquelle se s'établit l'équilibre.

Par conséquent, si l'on porte sur un diagramme la quantité

$$\frac{P_{CH_4}}{(P_{H_2})^2} = a_c K_T \text{ en fonction de } a_c, \text{ on obtient une droite passant par l'origine.}$$

Dans le cas du fer, de nombreux travaux ont été effectués sur cette question (21) à (27), et en particulier Rodney et Smith ont étudié par cette méthode les domaines d'existence de la ferrite et de l'austénite.

Dans le cas du nickel, certains auteurs (Browning - Emmett (46) Bromley - Constable (49)) ont étudié cet équilibre sur des échantillons presque totalement carburés.

Nous opérons au contraire sur de très faibles concentrations en carbone dans le cas du nickel ex formiate brut de fabrication.

Obtention du nickel

Le formiate de nickel, placé dans la cellule décrite Chapitre I, est décomposé à température constante de 230°C , le temps de décomposition dépend de la disposition de la poudre de formiate dans la cellule.

La présence de verre fritté, nécessaire pour éviter l'entraînement du formiate, ralentit certainement la réaction, les gaz dégagés jouant un rôle inhibiteur, en particulier le gaz carbonique (Bachelard (27)).

La décomposition est considérée comme terminée quand on obtient un vide de 0,13 Pascal. Le traitement est poursuivi encore pendant une heure.

Réduction

Nous procédons alors à une série de réductions en volume fermé.

La température de réduction étant fixée, on fait entrer l'hydrogène sous une atmosphère, et l'on referme les robinets.

Au bout d'un certain temps, le mélange gazeux est balayé par un courant d'hydrogène, et envoyé dans la cellule d'analyse ; la présence de méthane se traduit par un pic de chromatographie dont on détermine l'aire par pesée.

L'hydrogène se trouvant dans la cellule y est laissé pour un nouveau traitement. On n'observe pas de pic au cours de l'essai à blanc.

Résultats

Les échantillons de nickel obtenus par décomposition du formiate de nickel "A 383" ont une teneur totale en carbone variant entre 1700 et 2200 parties par million.

Aussitôt après décomposition du formiate, un traitement réducteur d'une durée de trois heures à 250°C élimine une très grande partie du carbone présent.

Poids de formiate	Volume de méthane en cm^3	Carbone éliminé en P.P.m.
1,910 g	2,4	2120
2,134 g	2	1580
1,848 g	2,01	1840
2,326 g	2,7	1950
2,243 g	2,8	2100

Ce carbone est donc sous une forme facilement réductible et la constante d'équilibre à 250°C est élevée.

Cependant, par traitements successifs à température croissante de certains échantillons, on observe une formation importante de méthane vers 400°C , mais en quantité toujours très inférieure à celle obtenue au cours du premier traitement.

Pour 2,188 g de formiate, l'échantillon étant traité à chaque fois pendant 2 h 45, on a les valeurs suivantes :

N° du traitement	Température	Volume de méthane obtenu
1	250°C	$1,7 \text{ cm}^3$
2	250°C	$0,06 \text{ cm}^3$
3	250°C	pas de pic
4	300°C	$0,1 \text{ cm}^3$
5	350°C	$0,06 \text{ cm}^3$
6	400°C	$0,56 \text{ cm}^3$
7	400°C	$0,041 \text{ cm}^3$
8	450°C	pas de pic
9	500°C	pas de pic

Par conséquent une partie du carbone de l'échantillon peut se trouver à l'état de "carbone libre" (terminologie de Bromley) phase solide structuralement non précisée, difficilement éliminable par l'hydrogène.

Influence des traitements thermiques

En soumettant le nickel brut de fabrication à des traitements thermiques sous vide, nous constatons que la quantité de carbone réductible à 250° C diminue.

Elle devient pratiquement nulle après un chauffage de quelques heures à 400° C.

$$\text{Détermination de } K_P = \frac{P_{CH_4}}{(P_{H_2})^2} \quad \text{à différentes températures}$$

Un échantillon préalablement traité quatre heures à 200° C sous vide est soumis à une série de réductions entre 100° et 600° C.

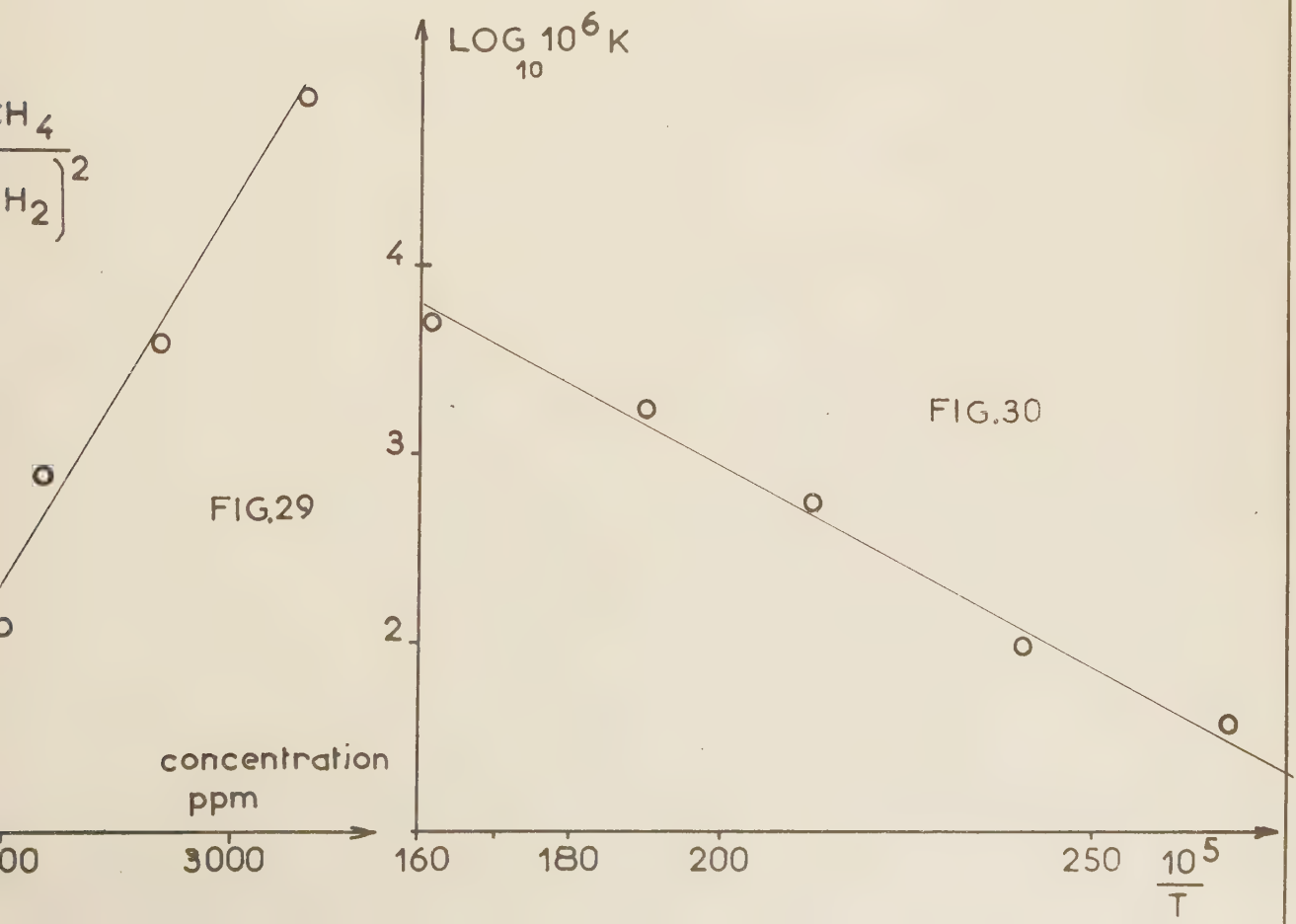
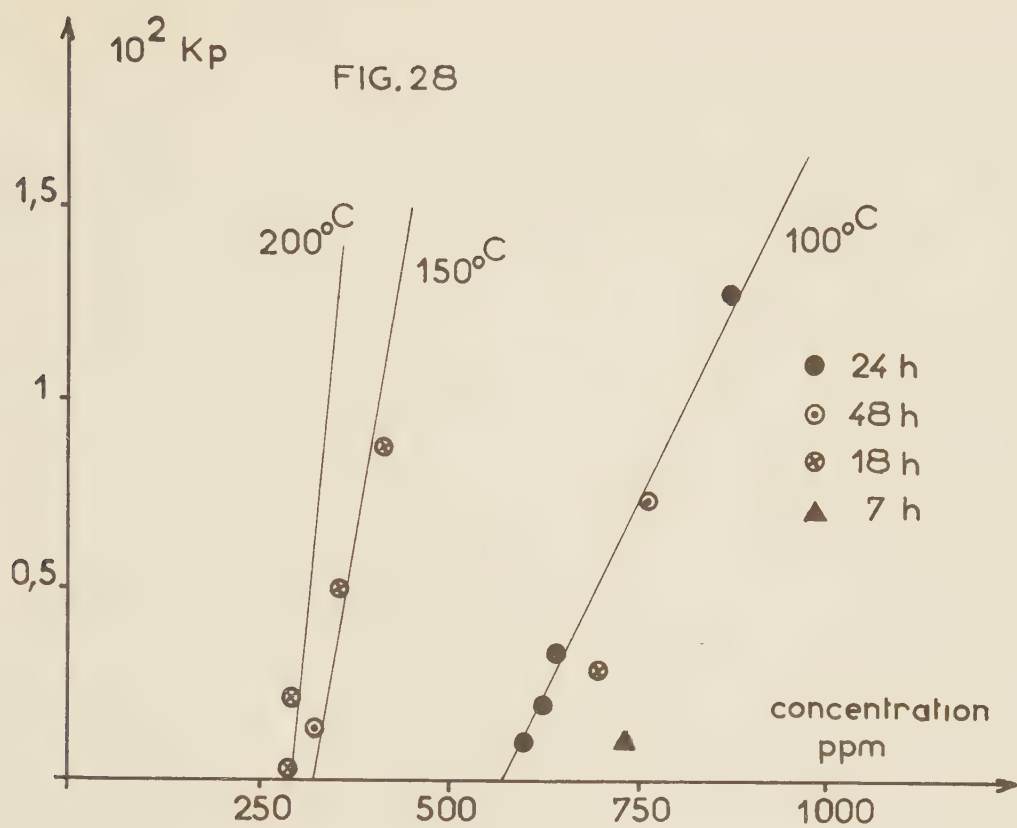
$$\text{En portant } \frac{P_{CH_4}}{(P_{H_2})^2} \quad \text{pour une température donnée, en fonction}$$

de la concentration en carbone, nous constatons que les points obtenus au bout d'un temps suffisamment long (figure 28) sont alignés.

Les droites obtenues ne sont pas concourantes contrairement à ce qu'on pourrait attendre, en un point qui marquerait la concentration en carbone libre.

Il est probable que la réaction de réduction passe par une série d'étapes correspondant à la formation de radicaux plus ou moins hydrogénés du type CH_x ainsi que le font remarquer Galwey (63) Moss et Kemball (64). Ceux-ci restent à la surface du nickel au cours du balayage.

La pente des droites obtenues nous fournit K. Les concentrations



sont évaluées en parties par million.

T°C	$10^6 \cdot K \text{ At}^{-1}$
100	45,5
150	158,2
250	1711
350	5438

Variation de K avec la température

Etant donné la relation

$$\log K = - \frac{\Delta H_T^\circ}{RT} + C^{\text{te}}$$

(A condition que ΔH_T° ne varie pas trop dans le domaine de températures considéré), on utilise ΔH_m° . En portant $\log_{10} K_p$ en fonction de $\frac{1}{T}$, on obtient une droite de pente $-\frac{\Delta H_m^\circ}{4,5755}$.

Le calcul nous donne

$$\Delta H_m^\circ = 9\,500 \text{ cal/mole}$$

ΔH = chaleur standard de formation du méthane dans la réaction.



Mais la chaleur de formation du méthane à partir des éléments pris à l'état standard : $\text{C}_g + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$

est de - 17.889 calorie/mole.

Il s'ensuit que la transformation



est endothermique, l'énergie de transformation étant 27 Kcal.

Rien ne permet actuellement de considérer le carbone libre présent dans le nickel divisé à l'issue de certains traitements comme étant structuralement et énergétiquement équivalent à du carbone graphite. Il est possible cependant, que du point de vue thermodynamique, ils soient peu différents et qu'on puisse écrire :



Carburation et décarburation en présence de méthane

Afin d'opérer sur de plus grandes concentrations en carbone, nous avons soumis le nickel OP 319 à des carburations successives à l'aide de mélanges hydrogène-méthane ou méthane seul.

La cellule étant munie d'un manomètre à mercure, l'ensemble étant étalonné volumétriquement, nous connaissons à l'équilibre, le volume, la pression totale, et la quantité de méthane présente par analyse chromatographique.

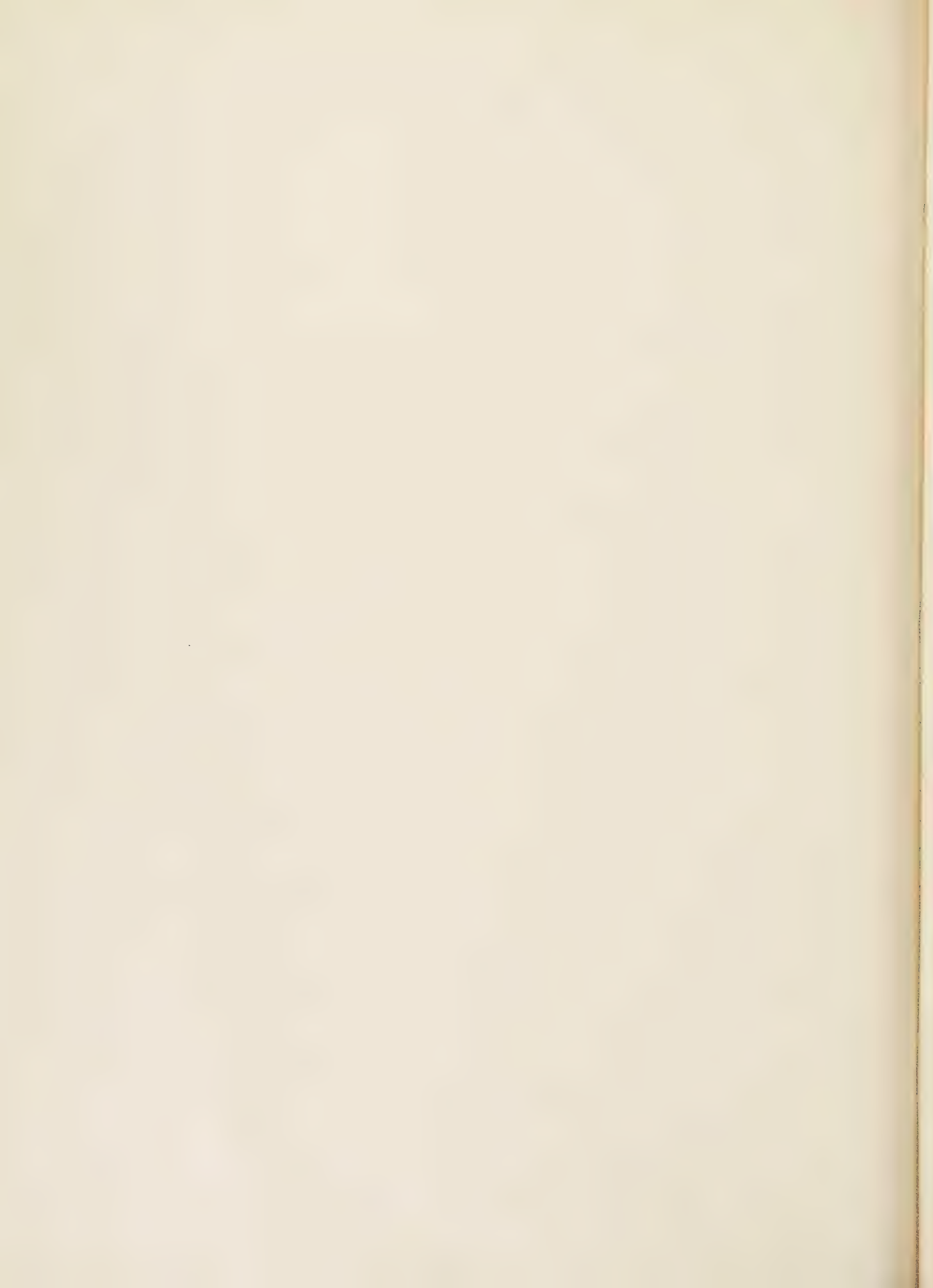
Ceci nous a permis de constater que l'équilibre s'établit en 24 heures environ à 100° C, en 5 heures à 200° C.

$$\text{Calculant } K_P = \frac{P_{\text{CH}_4}}{(P_{\text{H}_2})^2} \quad \text{pour chaque point, nous traçons la}$$

droite $K_P = K a_c$ pour 200° C jusqu'à une teneur en carbone de 6 000 parties par million

La pente obtenue s'accorde avec les résultats précédents.

En résumé, le carbone présent dans le nickel brut de fabrication est une solution solide de carbone qui se détruit rapidement par chauffage.



CONCLUSION

Le présent travail avait pour objet l'étude des phases carbone-nickel. Nous avons en particulier examiné leur comportement en présence d'un réactif gazeux tel que l'oxyde de carbone, l'hydrogène ou le méthane.

Le carbure de nickel étant instable à toute température, il était essentiel de mettre en oeuvre un solide très divisé pour limiter les temps de réaction. Nous avons fait appel au nickel ex formiate dont la décomposition a déjà fait l'objet de nombreuses recherches et nous avons accessoirement préparé des formiates mixtes nickel-cuivre et étudié leur structure et leur comportement thermique.

Le carbone allié au nickel peut être sous l'une des deux formes : carbone dissous ou carbone libre. Le terme "carbone dissous" englobe aussi bien la phase carbure que la solution solide. Cette distinction résulte des caractères cinétiques de la réduction par l'hydrogène. Elle est étayée par examen aux rayons X.

Les constantes d'équilibre et l'enthalpie de la réaction



ont été déterminées.

Notre travail fait ressortir l'intérêt d'un grand état de division de la phase solide, amenée à réagir avec une phase gazeuse, quand des composés intermédiaires instables sont susceptibles de se former. Dans ce cas, l'étude de la réactivité du métal massif peut conduire à des conclusions erronées en ce qui concerne les mécanismes réactionnels. En particulier, dans notre travail, l'étape intermédiaire carbure pouvait être masquée aux températures élevées, la vitesse de réaction



devenant importante.

On risquait également de ne pas mettre en évidence les effets catalytiques respectifs du carbone, du carbure, et du nickel.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) RIBAN Bull. Soc. Chim. 1882, 2, 108.
- (2) HOFFMAN SCHUMPELT Ber 1890, 49, 303.
- (3) BROCHET Bull. Soc. Chim. 1920, 4, 27, 897.
- (4) BALANDIN, GREGORIAN, JANISHEVA Zh.Obsch.Khim. 1940, 10, 1031.
- (5) DOBYTSHIN, ZELINSKAJA Bull.Chim.Phys.1938.
- (6) ROCINSKY Trans Faraday Society 1950, 50, 1800.
- (7) BACHELARD thèse Lyon 1959.
- (8) P. SMITH J. Am.Chem.Soc. 1946, 68, 1163.
- (9) H.A. BAHR TH. BAHR Ber.Deutch.Chem.Gesell 1928, 61, 2177.
- (10) H.A. BAHR TH. BAHR Ber.Deutch.Chem.Gesell.1930, 63, 99.
- (11) L J E. HOFER EM. COHN WC. PEEBLES J. Phys. Colloid. Chem.1950
54, 1161.
- (12) SCHMIDT Z. anorg.Allgem.Chem.1933, 216, 85.
- (13) J.F. DURAND C.R. Acad. Sci. 1923, 177, 693.
- (14) J.A. TEBBOTH J. Soc. Chem. Ind. 1948, 67, 62.
- (15) R. KOHLHAAS W.F. MAYER Metallwirtschaft,1938, 17, 786.
- (16) H. TUTIYA Bull. Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo) 1930, 10, 951.
- (17) JACOBSON WESTGREN Z. Phys. Chem. 1933, 209, 361.
- (18) G. LECLERC H. LEFEBVRE C.R. Acad. Sci. 1939, 208, 1650.
- (19) G. LECLERC A. MICHEL C.R. Acad. Sci. 1939, 208, 1583.
- (20) S. NAGAKURA J. Phys. Soc. Japan 1957, 12, 482.
- (21) A. JOHANSON R. VON SETH J. Iron Steel Inst. 1926, 114, 295.
- (22) R. SCHENCK Z. Anorg. Allg. Chem. 1927, 164, 195.
- (23) R. SCHENCK F. KURZEN H. WESSELKOCK Z. Anorg. Chem. 1932, 203, 159.
- (24) H. DUNWALD C. WAGNER Z. Anorg. Allg. Chem. 1931, 199, 321.
- (25) A. BROMLEY H. LORD J. Chem. Soc. 1932, 1641.
- (26) M.L. BECKER J. Iron Steel. Inst. 1930, 121, 337.
- (27) G. TAKOHOSKI, Sci. Rep. Tohoku. Imp. Univ. 1926, 15, 157.
- (28) PADDINGTON Ind. Eng. Chem. 16, 9, 592.
- (29) SIEVERTS Z. Phys. Chem. 1907, 60.
- (30) H. LIESER H. WITTE Z. Phys. Chem. 1953, 202, 321.
- (31) WYCKOFF "Crystal Structures" Ch. VIII, p. 58.

- (32) Ch. EYRAUD, I. EYRAUD Cat. 50^{ème} Exp. Soc. Fr. Phys. 1953, p. 163.
- (33) A. KELLER Nature 1948, 9, 10, p. 580.
- (34) V. KOHLSCHUTTER Hebv. Chim. Acta 1934, 17, 1094.
- (35) L. CHAMPEIX Communication aux Journées d'Autcme 1958.
- (36) CAMPBELL Proc. Phys. Soc. 1921, 33, 287.
- (37) KISTEMAKER Physica 1945, 11, 4.
- (38) RANSLEY GEC J. 1940, 11, 135.
- (39) GILLILAND BLANCHARD Inorganic Synthesis II p. 81.
- (40) V.Y. LABATON KDB JOHNSON J. Inorg. Nucl. Chem. 1959, 10, 78.
- (41) VALENSI C.R. Acad. Sci. 1936, 202, 309.
- (42) R.E. DE MARCO C. DEUWANE BONFER RC ABBOTT rapport C.E.A. American N° ML. CO. 675.
- (43) G. BERTHIER J. Chim. Phys. 1952, 49, 527.
- (44) LANDER KERN BEACH J. Appl. Phys. 1952, 23, 1305.
- (45) SCHEFFER DOKHAM J. AL. Rec. Trav. Chim. 1926, 45, 803.
- (46) L.C. BROWNING P.H. EMMETT J. Am. Soc. 1952, 74, 2, 1680.
- (47) MICHEL BERNIER Bull. Soc. Chim. 1949, 3, 4, 199.
- (48) KORNIENKO Urain. Khim. Zur. 1952, 18, 579.
- (49) BROMLEY CONSTABLE Trans. Faraday. Soc. 1960, 56, 10, 1942.
- (50) KAVTARADZE Z.Phys. Them. 1961, 28, 376.
- (51) BECK SMITH WHEELER Proc. Roy. Soc. 1940, A, 177, 62.
- (52) RIDEAL TRAPNELL Proc. Roy. Soc. 1951, A, 205, 409.
- (53) A. VAN ITTERBECK W. DAN DINGENENEN 1941, 8, 810.
- (54) N. NOANG NGHI, thèse Lyon 1961.
- (55) MEYER Rapport les Eaux Claires Grenoble.
- (56) CHEVRETON Communication privée.
- (57) SCHUFFENACKER thèse Lyon 1962.
- (58) K.H. LIESER N. WITTE Z. Phys. Chem. 1953, 202, 321.
- (59) G. CHARLOT D. BEZIER Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale Masson, 652.
- (60) MENARD thèse Lyon 1962.
- (61) M. ESCOUBES Ch. EYRAUD C.R. Acad. Sci. 1963, 256 p. 3693.
- (62) J.H. PERRY Chemical Engineers Handbook p. 90, 1950.
- (63) GALWEY J. of Catalysis 1, 227, 234 (1962).

- (64) MOSS et KEMBALL R.L. Proc. Roy. Soc. A 238 107 (1956).
 - (65) W. JANDER Z. Allg. Anorg. Chem. 163, 1 (1927).
 - (66) AM. GIMSTLING BI. BROUMSHTEIM J. Applied Chem. U.R.S.S. 1950-23
1249-1259.
 - (67) CARTER R.E. J. Chem. Phys. 34, 2010, 1961.
 - (68) BARRER R.M. Phil. Mag. 35, 802, 1944.
 - (69) I. FRANSEVITCH I. KOVENSKI Cr. Acad. Sci. Ukr 9, 1169-1171 (1961).
-

TABLE DES MATIERES

Introduction	Page 1
Chapitre I Techniques et appareillage d'analyse du nickel	
Dosage du carbone par oxydation	5
Dosage de carbone par réduction	13
Désorption du nickel par traitement thermique	19
Chapitre II Elaboration de nickel ou de cupro nickel divisé	
Elaboration du nickel divisé	21
Elaboration et décomposition des formiates mixtes nickel - cuivre	22
Dimension des cristallites de nickel	33
Chapitre III Réactions de l'oxyde de carbone avec le nickel divisé	
Appareillage	35
Caractérisation des différentes réactions	39
Formation exclusive de carbure	39
Formation de carbure et de carbone	49
Formation exclusive de carbone	53
Chapitre IV Réduction du carbure et du carbone libre	
Réduction du carbure	55
Réduction du carbone libre	62
Chapitre V Etude des phases carbone-nickel dans le nickel ex for- miate au moyen de l'équilibre $C + 2 H_2 \rightleftharpoons CH_4$	67
Conclusion	75
Bibliographie	77

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté :

TECHNIQUES DE PREPARATION DES MONOCRISTAUX

Vu :

Les Membres du Jury,

MM. Ch. EYRAUD

S. TEICHNER

Y. TRAMBOUZE

D. MASSIGNON

Vu et approuvé :

Pour le Doyen de la Faculté des Sciences,

l'Assesseur,

G. MESNARD

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 15 Octobre 1964

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS

